

THÈSE

présentée par

Damien CALISTE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER

(Arrêté ministériel du 30 Mars 1992)

Spécialité : Science et Génie des Matériaux

Simulations multi-échelles de la diffusion des défauts dans les semi-conducteurs Si et SiGe

Date de soutenance : le 7 décembre 2005

Composition du jury

Messieurs	M. DJAFARI ROUHANI	Rapporteur
	G. TRÉGLIA	Rapporteur
Madame	L. MAGAUD	
Messieurs	P. BLAISE	
	T. DEUTSCH	
	F. LANÇON	

Thèse préparée au sein du

CEA – Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée – L_Sim – GRENOBLE

Cette thèse a été composée en grande partie grâce aux logiciels $\text{T}_{\text{E}}\text{X}$ (Donald E. KNUTH), $\text{L}_{\text{A}}\text{T}_{\text{E}}\text{X}$ (Leslie LAMPORT), $\text{pdfL}_{\text{A}}\text{T}_{\text{E}}\text{X}$ (Sebastian RAHTZ), `these.sty` (Thierry DEUTSCH), Inkscape (<http://www.inkscape.org>) et `gnuplot` (<http://www.gnuplot.info>) mis gracieusement à la disposition de la communauté scientifique par leurs auteurs.

Composée le 9 décembre 2005

*Avec une pensée toute particulière
pour une fée merveilleuse, DC.*

Remerciements

Je souhaite remercier François DE CRÉCY et Pierrette RIVALLIN, chercheurs au LETI, d'avoir contacté le laboratoire L_Sim du DRFMC et d'avoir noué des contacts avec Frédéric LANÇON ; contacts qui ont permis à cette thèse de prendre forme et de lui assurer support (permettant l'achat d'une ferme de PCs) et encadrement. Ainsi, j'ai apprécié le suivi qu'ils ont fait avec Philippe BLAISE de mon travail. J'aimerais aussi associer à ces remerciements d'autres personnes du LETI, Thomas ERNST, Frédérique DUCROQUET et Jean-Michel HARTMANN qui se sont intéressés à la simulation numérique. Même si mon travail n'a pas permis de répondre à toutes leurs interrogations ou attentes, je souhaite que cette collaboration entre simulation numérique fondamentale et réalisations au plus près du composant, puisse continuer sur la base du travail déjà réalisé.

Je tiens aussi à remercier tous les membres anciennement ou nouvellement permanents du laboratoire L_Sim : Luc BILLARD, Frédéric LANÇON, Thierry DEUTSCH, Stefan GOEDECKER, Pascal HEQUET, Yann-Michel NIQUET et Pascal POCHET avec qui j'ai eu de très bons contacts et dont les enrichissants échanges sont allés souvent au-delà du strict cadre du travail.

Cette thèse est aussi le fruit de mon travail avec mes deux encadrants directs, Thierry DEUTSCH et Frédéric LANÇON à qui je suis reconnaissant d'avoir consacré une grande partie de leur temps et d'avoir été disponibles jours après jours pour répondre à mes questions ou pour discuter de mon travail. J'ai aussi particulièrement apprécié l'année passée à travailler avec Pascal POCHET pour la dynamique nouvelle qu'il a su donner à mon travail.

Je suis reconnaissant à Philippe BLAISE, Laurence MAGAUD, Medhi DJAFARI-ROUHANI et Guy TRÉGLIA d'avoir accepté de faire partie de mon jury et par la même occasion de juger mon travail ; ainsi qu'à toutes les personnes qui ont relu les différentes étapes du manuscrit, parfois de nombreuses fois !

Je remercie aussi la région Rhône-Alpes pour avoir financé un déplacement de 6 mois à l'université de Bâle en Suisse ; ainsi que les personnes dont Stefan GOEDECKER qui m'ont accueilli là-bas.

Je tiens enfin à dire un petit mot aux différentes personnes du troisième étage du bâtiment C5, dont mes camarades (bientôt ex- si ce n'est déjà le cas) doctorants ou doctorantes, Claire CHAUVIN, Céline PORTEMONT, Jérôme BORME, Guillaume BEUTIER, Pierre DE PERSON, Aurélien LHERBIER et Thomas JOURDAN, ainsi qu'aux membres du labo NM pour l'ambiance souvent amicale qui règne dans ce bâtiment.

Je garde enfin le dernier mot pour mes parents qui m'ont fait le cadeau, il y a longtemps, de la curiosité et du plaisir d'apprendre.

TABLE DES MATIÈRES

Table des figures	11
Liste des tableaux	14
Introduction Générale	15
I Outils numériques	19
I 1 Calcul d'énergies de systèmes atomiques réduits	20
I 1.1) Outil <i>ab initio</i>	20
Idées principales et approximations de la DFT	21
Approximation de la densité locale	24
Résolution numérique du problème de Kohn-Sham	25
Calcul des paramètres de convergence <i>ab initio</i> utilisés par la suite	27
Pseudo-potentiels	29
Relaxations géométriques	29
Domaines d'applications et limitations	30
Localisation des fonctions d'ondes en espace réel	30
Codes de calcul existants	31
I 1.2) Outil NEB	32
Méthode NEB classique	32
Méthode NEB avec configurations intermédiaires remontantes	34

Procédure utilisée pour la recherche de cols	35
Limitations	35
I 1.3) Outil potentiels empiriques	36
I 2 Calcul de grandeurs macroscopiques	37
I 2.1) Outil Monte Carlo et Monte Carlo cinétique	37
La brique élémentaire : le pas de Metropolis	38
Simulations temporelles : le Metropolis cinétique	39
Simulations temporelles : le temps de résidence	41
I 2.2) Le piège des bassins d'énergie	42
Implémentation par parcours exhaustif	44
Nouvel algorithme par construction à la volée	45
Limitations	46
I 2.3) Différentes façons de calculer les variations d'énergie	47
II Défauts ponctuels dans Si, Ge et SiGe	49
II 1 Défauts lacunaires	50
II 1.1) Quelques informations sur ces défauts	50
II 1.2) Étude numérique de la lacune simple dans Si, Ge et SiGe	52
Énergie de formation élevée dans Si et dans Ge	52
Effet Jahn-Teller important dans Si, faible dans Ge	54
Affinité de la lacune et du germanium dans du silicium	55
II 1.3) Agrégation dans le silicium	57
II 1.4) Conclusions	60
II 2 Défauts interstitiels	61
II 2.1) Quelques informations sur ces défauts	61
II 2.2) Étude numérique des interstitiels dans SiGe, comparaison avec Si	64
Traitement de la convergence des calculs <i>ab initio</i>	64
Défaut interstitiel dissocié [110]	65

Défaut hexagonal associé à un germanium substitutionnel	66
Défaut hexagonal germanium	68
Autres défauts	70
Comparaison avec le germanium	70
II 2.3) Conclusions	70
II 3 Défaut tétracoordonné	73
II 3.1) Quelques informations sur ce défaut	73
II 3.2) Étude <i>ab initio</i>	74
II 4 Conclusion	75
III Mécanismes élémentaires de diffusion	77
III 1 Mécanismes lacunaires	79
III 1.1) Mouvement d'auto-diffusion dans Si ou Ge	80
Cas de la lacune dans le silicium	81
Cas de la lacune dans le germanium	83
III 1.2) Mouvement d'échange et de capture/séparation dans SiGe	84
Mouvement d'échange lacune-germanium dans Si	84
Mouvement de capture/séparation lacune-germanium dans Si	85
III 1.3) Un exemple de mouvement au second voisin : le déplacement de la bi-lacune dans Si	87
III 1.4) Conclusions	90
III 2 Mécanismes interstitiels	91
III 2.1) Description des différents types de mouvements interstitiels	91
Mouvement dumbbell-hexagonal	93
Mouvement hexagonal-hexagonal	93
Mouvement de bassin	94
III 2.2) Particularités de ces mouvements dans le silicium	94
Mouvements dumbbell-hexagonal	94
Mouvements hexagonal-hexagonal	95

III 2.3) Détails des mécanismes interstitiels dans SiGe	95
Mouvement dumbbell-hexagonal	96
Mouvement hexagonal-hexagonal	97
Mouvement bassin-hexagonal	98
III 2.4) Conclusions	99
III 3 Mécanismes par mouvement concerté	102
III 3.1) Échange d'un silicium et d'un germanium substitutionnels	102
Vue générale du mouvement	102
III 3.2) Comparaison avec l'auto-diffusion du silicium	104
III 4 Conclusion	106
IV Diffusion macroscopique dans Si et SiGe	107
IV 1 Ajustement numérique des modèles de calcul de E_f et de E_b	108
IV 1.1) Modèle énergétique pour l'estimation des énergies de formation	109
IV 1.2) Modèle énergétique pour l'estimation des énergies de barrière	112
IV 2 Diffusion lacunaire : effet de l'agrégation	115
IV 2.1) Mouvements en agrégation forcée	115
IV 2.2) Mouvements en agrégation libre à concentration fixée	117
Simulations Monte Carlo cinétique pour un système silicium/lacune à concen- tration fixée	118
Modélisation par un schéma analytique	121
IV 2.3) Rôle des lacunes thermiques	125
IV 2.4) Comparaisons avec les expériences	129
IV 3 Conclusion	130
Conclusion Générale	133
Bibliographie	137

TABLE DES FIGURES

I	Outils numériques	19
I.1	Modification de l'énergie par périodicité de la super-cellule	26
I.2	Étude du paramètre énergie de coupure pour Si, Ge, B et P.	28
I.3	Étude de l'erreur due à la coupure pour le défaut interstitiel dissocié dans Si.	29
I.4	Schéma représentatif de l'algorithme NEB	33
I.5	Schéma d'un pas de Metropolis	38
I.6	Schéma d'un pas de Metropolis adapté au cas cinétique	40
I.7	Illustration du fonctionnement d'un Metropolis classique	41
I.8	Schéma d'un pas de temps de résidence	42
I.9	Exemple de mouvement dans un puits d'énergie	43
I.10	Exemple de mouvement problématique dans un puits	46
II	Défauts ponctuels dans Si, Ge et SiGe	49
II.1	Représentation des symétries de la lacunes	51
II.2	Énergies de formation DFT-LDA de la lacune dans Si	53
II.3	Énergies de formation DFT-LDA de la lacune dans Ge	54
II.4	Mise en évidence de l'effet électronique dans la paire lacune-germanium dans Si	57
II.5	Énergies de formation des agrégats de lacunes	58
II.6	Énergies de dissociation des agrégats de lacunes	59

II.7	Schéma de la position de l'interstitiel tétraédrique	61
II.8	Schéma de la position de l'interstitiel hexagonal	62
II.9	Schéma de la position de l'interstitiel liaison centré	62
II.10	Schéma de la position de l'interstitiel dissocié $\langle 110 \rangle$	63
II.11	Schéma de la position de l'interstitiel dissocié $\langle 001 \rangle$	63
II.12	Schéma de la position de l'interstitiel FFCD+I	63
II.13	Variations de géométrie entre un interstitiel dissocié $\langle 110 \rangle$ en Si et le même en SiGe .	66
II.14	Position schématique du défaut hexagonal déplacé	67
II.15	Variations de géométrie par échange d'un silicium par un germanium au voisinage d'un défaut hexagonal	68
II.16	Variations de géométrie entre défaut interstitiel hexagonal germanium et silicium . .	69
II.17	Schéma d'ensemble des interstitiels	72
II.18	Représentation du défaut FFCD	73
II.19	Variations de géométrie entre un défaut FFCD en Si et le même en SiGe	75
III	Mécanismes élémentaires de diffusion	77
III.1	Variations de l'énergie d'activation dans SiGe	78
III.2	Effet d'un excès de défauts sur la diffusion dans SiGe	79
III.3	Schéma 2D du déplacement d'une lacune	80
III.4	Évolution de l'énergie lors du déplacement d'une lacune dans Si	81
III.5	Variations de géométrie pour le col lors du déplacement de la lacune dans Si	82
III.6	Évolution de l'énergie pour un mouvement Ge/lacune dans Si	86
III.7	Schéma de déplacement de la bi-lacune	87
III.8	Évolution de l'énergie lors du mouvement d'une bi-lacune	88
III.9	Position géométrique du point médian du saut de la bi-lacune	89
III.10	Schéma 2D du déplacement d'un interstitiel	91
III.11	Schéma d'ensemble des interstitiels	92
III.12	Mouvement planaire entre un défaut D^{110} et un défaut Si^H	96

III.13	Déplacement dans un bassin d'énergie autour de la position de l'interstitiel hexagonal	99
III.14	Résumé des barrières des mouvements interstitiels dans SiGe et Si	101
III.15	Étape 1 du mouvement d'échange dans SiGe	102
III.16	Étape 2 du mouvement d'échange dans SiGe	103
III.17	Étape 3 du mouvement d'échange dans SiGe	103
III.18	Variation d'énergie lors d'un mouvement concerté dans SiGe	104
IV	Diffusion macroscopique dans Si et SiGe	107
IV.1	Étude du domaine de validité du modèle tétraédrique	111
IV.2	Comparaison modèle de barrière et calcul <i>ab initio</i> pour la bi-lacune	113
IV.3	Modèle de calcul de la barrière effective d'un mouvement simple	114
IV.4	Exemples d'évolution de la diffusion lacunaire par Monte Carlo	116
IV.5	Diffusivité des agrégats de lacunes dans Si	117
IV.6	Évolution du carré de la distance en fonction du temps pour un système Si + 2 lacunes	119
IV.7	Tracé de la diffusivité en fonction de l'inverse de la température	120
IV.8	Tracé de l'énergie de migration effective en fonction de la température	121
IV.9	Fractions temporelles du modèle analytique de diffusion des lacunes	123
IV.10	Énergie effective de diffusion calculée par un modèle analytique	124
IV.11	Dépendance à la concentration de l'énergie de migration effective	125
IV.12	Variations de la fraction mono-lacunaire quand C dépend ou non de T	128
IV.13	Variations de la fraction f_8 pour $T < 3000K$	129
IV.14	Rappel de l'énergie de migration effective pour $C^{\text{sat}} = 10^{-7}\text{at}^{-1}$	130

LISTE DES TABLEAUX

I	Outils numériques	19
II	Défauts ponctuels dans Si, Ge et SiGe	49
II.1	Énergies de formation expérimentales de la lacune	51
II.2	Énergie de formation lacunaire dans le silicium et le germanium	52
II.3	Effet Jahn-Teller dans le silicium et le germanium	55
II.4	Effet Jahn-Teller et énergie de formation en présence de germanium	56
II.5	Étude de convergence pour la formation du défaut interstitiel dissocié $\langle 110 \rangle$	65
II.6	Comparaison des énergies de formation de l'interstitiel dissocié $\langle 110 \rangle$	65
II.7	Comparaison des énergies de formation de l'hexagonal déplacé	67
II.8	Comparaison des énergies de formation de l'hexagonal germanium déplacé	69
II.9	Récapitulatif des énergies de formations des défauts interstitiels	71
II.10	Étude de convergence pour la formation du défaut FFCD	74
II.11	Récapitulatif des énergies de formations des défauts ponctuels	76

III Mécanismes élémentaires de diffusion	77
III.1 Énergies de barrière et d'activation pour la diffusion de la lacune dans le silicium . . .	82
III.2 Énergies de barrière et d'activation pour la diffusion de la lacune dans le germanium .	83
III.3 Énergies E_b et E_a pour l'échange lacune-Ge dans Si	85
III.4 Récapitulatif des énergies de barrières lacunaires	90
III.5 Dénomination des mouvements interstitiels	93
III.6 Énergies de migration de D^{110} vers Si/Ge ^H , étude de convergence	97
III.7 Énergies de migration pour les hh -mouvements, étude de convergence	98
III.8 Énergies de migration pour les b -mouvements	99
III.9 Énergies de formation des points singuliers du mouvement concerté	105
 IV Diffusion macroscopique dans Si et SiGe	 107
IV.1 Paramètres du modèle tétraédrique pour Si-lacunes	109
IV.2 Énergies de référence pour le modèle tétraédrique	110

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les matériaux semi-conducteurs sont à la base de l'électronique contemporaine. Plusieurs de leurs propriétés particulières sont utilisées pour créer la brique élémentaire de la logique électronique : le transistor ; mais aussi pour réaliser toute une série de dispositifs allant de la production lumineuse (les diodes électro-luminescentes par exemple) aux capteurs thermiques... De ces propriétés particulières on peut retenir, entre autre, la capacité du semi-conducteur à se comporter soit comme un isolant, soit comme un conducteur selon différents facteurs ; ou encore la possibilité d'introduire de façon contrôlée des espèces chimiques étrangères dans le matériau de façon à contrôler le nombre de porteurs de charge (c'est le dopage)...

Les premiers dispositifs industriels à base de semi-conducteurs ont été réalisés en germanium (Ge) depuis les années 50 jusque dans les années 70. Ensuite, le secteur s'est tourné vers l'utilisation du silicium (Si) qui possède de meilleures qualités électriques, mais qui nécessite une très grande pureté mono-cristaline. Puis, des matériaux hybrides comme les alliages silicium/carbone (SiC) ou de façon plus importante les alliages silicium-germanium (SiGe) ont fait leur apparition ces dernières années dans le milieu industriel pour toujours améliorer les performances techniques des dispositifs électroniques.

Parallèlement à ce travail sur les matériaux, la taille des puces électroniques n'a cessé de diminuer. Alors qu'au début des années 70 ; Intel plaçait environ 2000 transistors pour réaliser le processeur 4004, on trouve couramment en 2005 des puces à 5.10^8 transistors pour un encombrement équivalent. Plus précisément, sur les dix dernières années, la taille des cellules mémoires est divisée par 1,4 tous les ans¹, ce qui amène aujourd'hui à des tailles caractéristiques pour les canaux de transistors, autour de 100nm.

À cette échelle, sub-micrométrique, une partie des modèles classiques basés sur une description continue des phénomènes trouve ses limites. Il faut mieux prendre en compte le comportement quantique des électrons qui a beaucoup d'importance à ces échelles. En outre, un canal mesurant 130nm ne contient que quelques défauts dont la variabilité statistique est très importante.

Le suivi des défauts, individuellement ou en petit nombre, est un problème crucial pour le bon fonctionnement des dispositifs électroniques. En effet, la présence non maîtrisée d'espèces chimiques

¹Source : Intel, <http://www.intel.com/technology/silicon/BorodovskyPhotomaskJapan0402pres.pdf>.

différentes, de lacunes ou d'interstitiels, vient rajouter des états électroniques non désirés à l'intérieur de la bande interdite, perturbant par là-même les caractéristiques électriques du dispositif. Toutefois, les défauts ne sont pas toujours nuisibles et lorsque leurs concentrations et leurs positions sont maîtrisées, on peut les utiliser pour obtenir différentes caractéristiques électriques ou chimiques. Ces deux aspects font jouer un rôle clef à la compréhension des mécanismes liés aux défauts (créations, diffusions, interactions...), qu'ils soient ponctuels (un interstitiel par exemple) ou étendus (une dislocation); intrinsèques (une lacune) ou extrinsèques (un interstitiel de carbone par exemple).

Des expériences pour mesurer des grandeurs caractéristiques relatives aux défauts ont été menées dès le début de la micro-électronique comme celles de Logan [1] dans le germanium ou celles de Watkins [2] dans le silicium. Nous en rapporterons plusieurs résultats dans la suite de ce travail. Ces expériences concernent en majorité la mesure de diffusion de telle ou telle espèce dans Si ou Ge. Elle portent parfois aussi sur la caractérisation de la géométrie de tel ou tel défaut.

Dans le même temps, les outils de simulation numérique se sont améliorés et ont profité de l'augmentation de la puissance de calcul des ordinateurs. Comme nous le verrons au premier chapitre, il existe aujourd'hui un ensemble de codes de calcul permettant de réaliser des simulations pouvant expliquer et même prédire un certain nombre de comportements à l'intérieur de différents matériaux dont ceux qui nous intéressent ici : Si et SiGe. Ces codes s'appuient sur des théories relativement récentes et à la pointe comme celle de la fonctionnelle de la densité pour décrire la matière dans le formalisme de la mécanique quantique. On appelle ces outils des calculs *ab initio* de par leur particularité à ne dépendre d'aucune paramétrisation extérieure. Ils permettent d'obtenir des résultats avec une bonne précision. Cependant cette précision a un prix et les systèmes étudiés sont aujourd'hui limités à quelques centaines d'atomes, ce qui reste encore une échelle en deçà des dimensions des objets manipulés par l'industrie de l'électronique.

Pour pouvoir accéder à des tailles de systèmes au-delà de la centaine d'atomes, il faut apporter des approximations supplémentaires et ne conserver des calculs *ab initio* que les effets mis en évidence qui gardent une importance à des échelles supérieures. On peut alors appliquer dans le cadre de la physique thermodynamique différents algorithmes pour décrire des comportements comme la diffusion. Certains de ces algorithmes sont appelés algorithmes de Monte Carlo comme nous le verrons dans la seconde partie du chapitre premier.

Les objectifs de ce travail sont doubles :

- D'une part, nous nous interrogerons sur les valeurs des grandeurs pertinentes et la *compréhension des effets diffusifs* atomiques dans le silicium (qui est le matériau de référence actuel pour l'industrie du semi-conducteur) et dans le silicium-germanium (qui représente une alternative d'avenir prometteuse).
- D'autre part, nous souhaitons montrer la complémentarité du calcul *ab initio* et du calcul Monte Carlo. En effet, les phénomènes électriques et structuraux observés sur des semi-conducteurs dont les dimensions sont celles du micromètre, sont la résultante de processus à l'échelle atomique. Or les calculs menés à cette échelle, aussi riches en informations soient-ils, ne permettent pas de remonter directement à des grandeurs plus macroscopiques. Cet objectif, nécessite un *couplage* avec d'autres méthodes traitant de différentes échelles.

Ce dernier point, le passage de la description *ab initio* à la simulation Monte Carlo, n'est toutefois pas direct et nous allons l'illustrer au travers de l'étude de Si et SiGe, en suivant plusieurs étapes :

- Il faut tout d'abord identifier les défauts et leur géométrie d'équilibre afin de mesurer certaines de leurs caractéristiques comme l'énergie de formation. Elle permettra d'obtenir des informations sur la concentration thermique des défauts suivis. Ce travail sera présenté dans le chapitre II. Nous étudierons en détail les défauts lacunaires, interstitiels et concertés dans les semi-conducteurs à base de silicium et de germanium. Nous discuterons des problèmes numériques posés par ces systèmes ainsi que de l'incidence de l'ajout de germanium dans le silicium sur la concentration de tel ou tel catégorie de défaut.
- Une fois l'identification des défauts effectuée, il faut rechercher les mouvements d'énergie minimale qui permettent un déplacement de ces défauts. Nous présenterons au chapitre III les résultats originaux obtenus quant à la diffusion locale du germanium dans le silicium et nous discuterons des différences avec l'auto-diffusion dans le silicium seul.
- Enfin, dans le chapitre IV, les informations obtenues au chapitre précédent étant des informations de mobilité locale, nous présenterons, dans le cas des lacunes dans le silicium, comment passer à une diffusion en volume.

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de simulation atomistique² du Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée au CEA Grenoble. Ce laboratoire est spécialisé à la fois dans l'utilisation d'outils *ab initio* et Monte Carlo, dont on peut citer des résultats sur les reconstructions de surface de l'alumine [3] ou la proposition d'un nouveau défaut dans le silicium [4]. Ce travail a par ailleurs fait l'objet, tout au long des trois ans, d'un partenariat avec une équipe du LETI³ permettant de garder à l'esprit les besoins des expérimentateurs et les applications éventuelles des calculs effectués. Enfin, un séjour de six mois dans l'équipe de simulation numérique⁴ de l'Université de Bâle (Suisse) aura permis de confronter les résultats obtenus avec ceux d'autres méthodes numériques.

²L_Sim : http://www-drfmtc.cea.fr/sp2m/L_Sim

³LETI : Laboratoire d'Électronique de Technologie de l'Information, département de recherche appliqué pour la physique du solide au CEA Grenoble

⁴Laboratoire dirigé par le professeur S. Goedecker, <http://pages.unibas.ch/comphys/comphys/>

I

OUTILS NUMÉRIQUES

Sommaire

I 1	Calcul d'énergies de systèmes atomiques réduits	20
I 1.1)	Outil <i>ab initio</i>	20
I 1.2)	Outil NEB	32
I 1.3)	Outil potentiels empiriques	36
I 2	Calcul de grandeurs macroscopiques	37
I 2.1)	Outil Monte Carlo et Monte Carlo cinétique	37
I 2.2)	Le piège des bassins d'énergie	42
I 2.3)	Différentes façons de calculer les variations d'énergie	47

Le sujet de cette thèse, tel qu'il vient d'être exposé, peut être abordé au travers de l'étude d'un paramètre, l'énergie ; plus précisément, l'énergie qu'il faut pour amener de l'infini à un ensemble de positions données les différents atomes du système étudié. Dans le cadre de la mécanique quantique, cette énergie est simplement une fonction à la fois de la nature chimique des éléments du système et de leurs positions dans l'espace. Les variables considérées seront, dans notre cas, les fonctions d'onde associées aux électrons ainsi que les positions spatiales des noyaux. En suivant cette description, pour un système de plusieurs centaines de milliers d'atomes, la détermination de cette énergie n'est pas possible à cause du nombre trop important de variables.

Nous allons découper le problème selon plusieurs échelles, appliquant ainsi différents degrés d'approximation permettant de calculer ce paramètre d'énergie même pour de grands systèmes.

- À l'échelle de quelques atomes seulement, il est possible de calculer précisément l'énergie comme une fonction de l'ensemble des variables citées, grâce aux méthodes de Monte Carlo quantique.
- À l'échelle de plusieurs dizaines d'atomes, voire quelques centaines, les méthodes de calcul *ab initio* basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité permettent, suivant différentes approximations dont nous discuterons dans cette partie, de calculer l'énergie. Ces méthodes réalisent une première minimisation pour trouver l'état de plus basse énergie du système « ions + électrons »,

une fois fixées les positions atomiques. Ainsi, à l'échelle de plusieurs dizaine d'atomes, l'énergie d'un système peut être vue comme une fonction dépendant des positions atomiques et de la nature chimique des éléments seulement.

- Il existe pour des échelles plus grandes (quelques milliers d'atomes), des méthodes semi-empiriques permettant aussi d'écrire l'énergie comme une fonction des positions. Ces méthodes consistent à postuler une formule analytique pour l'énergie et ensuite d'ajuster les paramètres de cette fonction sur des grandeurs mesurées expérimentalement ou calculées par des méthodes *ab initio*. Ces fonctions analytiques sont appelées potentiels empiriques et sont globalement moins précises que les calculs *ab initio*. Nous en discuterons rapidement dans ce chapitre.
- Enfin, pour des échelles encore plus grandes (plusieurs milliers d'atomes et au-delà) ainsi que pour des temps simulés bien supérieurs, la fonction énergie est encore simplifiée. Elle passe d'une fonction continue des $3N$ coordonnées atomiques à une fonction discrète, dépendant de la connaissance des simples voisinages atomiques. Cette simplification permet l'utilisation de méthodes de Monte Carlo sur réseau, comme nous le détaillerons à la fin de ce chapitre.

Le but de cette partie n'est pas de détailler le fonctionnement de l'ensemble des méthodes existantes pour le calcul de l'énergie, mais de donner aux lecteurs les bases nécessaires pour comprendre l'utilisation des différentes méthodes employées dans les chapitres qui suivent. Nous discuterons aussi des avantages et des inconvénients des différentes méthodes, ainsi que des approximations qui sont utilisées.

I 1 Calcul d'énergies de systèmes atomiques réduits

La connaissance de l'énergie à l'échelle de plusieurs dizaines d'atomes, permet d'étudier différents phénomènes selon l'algorithme de relaxation de géométrie utilisé.

- Avec un algorithme de minimisation géométrique, on cherche les positions atomiques qui correspondent à un bassin d'énergie. On accède ainsi à la géométrie d'équilibre de petites structures ou de petits défauts. On peut déterminer quels défauts sont stables, quels défauts sont instables. On peut aussi calculer leur énergie de formation, ce qui donne des informations sur leur proportion respective à l'équilibre.
- En s'intéressant à plusieurs configurations, formant un chemin sur la surface d'énergie, on peut relaxer la géométrie de chacune des configurations, avec certaines contraintes bien choisies. On accède ainsi à des énergies de col, c'est-à-dire à l'énergie minimale qu'il faut pour passer d'un bassin à un autre.

Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité (notée DFT) pour calculer l'énergie (et aussi les forces atomiques) d'un système donné. Nous allons rappeler les principes et les approximations dans les pages qui vont suivre. Nous aborderons aussi l'utilisation des deux algorithmes utilisés pour la relaxation de la géométrie.

I 1.1) Outil *ab initio*

Nous présentons ici rapidement les bases de la théorie de la DFT. Une étude complète de cette théorie est l'objet du livre de Parr et Yang [5]. Le but ici n'est donc pas d'expliquer en détail le fonctionnement

de cette théorie, mais plutôt de comprendre comment on passe d'un système dont la description est simple (un ensemble de particules chargées en interactions coulombiennes) mais dont la résolution mathématique est difficile à un système dont la formulation semble plus complexe mais dont la résolution est numériquement possible. Nous détaillerons en particulier, à partir de la page 25, les approximations nécessaires à la compréhension des calculs effectués dans les chapitres suivants.

Idées principales et approximations de la DFT

Dans la partie qui va suivre, les grandeurs scalaires physiques sont notées par des lettres capitales d'imprimerie, par exemple l'énergie cinétique T ; alors que les opérateurs sont notés par des lettres capitales curvilignes, par exemple l'opérateur énergie cinétique \mathcal{T} .

Le problème ici est de rechercher les états électroniques qui minimisent l'énergie d'un système donné pour lequel on se donne la position des noyaux ainsi que le nombre d'électrons par atome. On cherche l'état fondamental des électrons, ces derniers étant soumis à l'attraction coulombienne électrons/noyaux ainsi qu'à la répulsion coulombienne électrons/électrons. La solution cherchée correspond à la fonction d'onde associée à la valeur propre la plus faible de l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi \quad \text{avec} \quad \mathcal{H} = \mathcal{T}_N(\mathbf{R}) + \mathcal{T}_e(\mathbf{r}) + \mathcal{V}_{NN}(\mathbf{R}) + \mathcal{V}_{eN}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \mathcal{V}_{ee}(\mathbf{r}) \quad (\text{I.1})$$

où \mathbf{R} sont les coordonnées des noyaux et \mathbf{r} celles des électrons. Les opérateurs \mathcal{T}_N et \mathcal{T}_e représentent les énergies cinétiques des noyaux et des électrons. Les opérateurs notés \mathcal{V} correspondent à des énergies potentielles d'interaction.

La formulation qui consiste à prendre les positions des noyaux comme des paramètres d'entrée correspond à l'approximation de Born-Oppenheimer qui stipule que la fonction d'onde du système totale peut s'écrire comme le produit d'une fonction d'onde électronique et d'une fonction d'onde pour les noyaux. Ce qui permet de ne s'intéresser qu'à un hamiltonien réduit aux termes électroniques :

$$\mathcal{H}_e = \underbrace{\mathcal{T}_e(\mathbf{r})}_{-\hbar^2 \sum_i \frac{1}{2m} \nabla^2} + \underbrace{\mathcal{V}_{eN}(\mathbf{r}, \mathbf{R})}_{\sum_{Ai} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_A}{r_{Ai}}} + \underbrace{\mathcal{V}_{ee}(\mathbf{r})}_{\sum_{i>j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{ij}}} \quad (\text{I.2})$$

Dans cet hamiltonien, le terme d'énergie cinétique des noyaux, $\mathcal{T}_N(\mathbf{R})$, et le terme d'interaction noyaux/noyaux, $\mathcal{V}_{NN}(\mathbf{R})$, ne dépendant que de \mathbf{R} , n'interviennent pas dans le calcul des fonctions d'ondes électroniques, mais il est nécessaire de les rajouter pour obtenir l'énergie totale du système.

Après avoir posé le problème et l'avoir ramené aux seuls termes électroniques, il faut chercher une formulation permettant de le résoudre. Pour des fonctions d'onde Ψ orthonormées, on peut écrire l'énergie exacte du système (en unités réduites), découlant de l'hamiltonien I.2 en fonction des densités réduites d'ordre 1 et 2, ρ et ρ_2 ainsi que de la matrice densité d'ordre 1, σ_1 :

$$E_e = \langle \Psi | \mathcal{H}_e | \Psi \rangle = \int \left[-\frac{1}{2} \nabla_r^2 \sigma_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \right]_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}} d\mathbf{r} + \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \iint \frac{1}{\mathbf{r}_{12}} \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (\text{I.3})$$

où $\rho(\mathbf{r})$, $\sigma_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ et $\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ sont des contractions de la matrice densité d'ordre 2, $\sigma_2(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, définies par :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sigma_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}) \quad (\text{I.4})$$

$$\sigma_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{2}{N-1} \int \rho_2(\mathbf{r}', \mathbf{r}_2; \mathbf{r}, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \quad (\text{I.5})$$

$$\text{et } \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sigma_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (\text{I.6})$$

la matrice densité d'ordre 2 étant elle-même définie par :

$$\sigma_2(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{N(N-1)}{2} \int \dots \int \Psi(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N \quad (\text{I.7})$$

On pourrait essayer de minimiser E_e en fonction de la matrice densité d'ordre 2, mais il est difficile de donner des conditions nécessaires et suffisantes pour que cette matrice corresponde bien à un système physique, c'est-à-dire qu'elle découle d'une fonction Ψ de N électrons (fonction anti-symétrique). La théorie de la fonctionnelle de la densité propose une solution pour aborder le problème avec une approche différente de cette approche directe sur la matrice densité d'ordre 2.

Le premier théorème d'Hohenberg et Kohn datant de 1964 montre que la connaissance du potentiel extérieur appliqué aux électrons (ici le potentiel attractif des noyaux) fixe la densité électronique du système dans son état fondamental et réciproquement. Ceci permet d'écrire l'hamiltonien comme une fonction de la densité seulement :

$$\mathcal{H}_e(\rho) = \mathcal{T}(\rho) + \mathcal{V}_{eN}(\rho) + \mathcal{V}_{ee}(\rho) \quad (\text{I.8})$$

On peut directement identifier le terme $\langle \Psi | \mathcal{V}_{eN}(\rho) | \Psi \rangle$ dans l'équation I.3 à $\int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$. Par contre les termes d'énergie cinétique et d'interaction électron/électron n'ont pas d'écriture directe en fonction de ρ . Pour contourner ce problème, on se ramène à un système d'électrons *non inter-agissant* ayant la même densité électronique ρ que la densité réelle. On écrit alors l'énergie comme une somme de trois termes : d'une part l'énergie du système non inter-agissant, d'autre part une énergie coulombienne appelée énergie de Hartree et enfin une énergie complémentaire appelée *énergie d'échange-corrélation*.

$$\begin{aligned} E_e &= E_e^{\text{électrons non inter-agissant}}(\rho) + E^H(\rho) + E^{xc}(\rho) \\ &= T_s(\rho) + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \iint \frac{1}{\mathbf{r}_{12}}\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2 + E^{xc}(\rho) \end{aligned} \quad (\text{I.9})$$

Le terme $T_s(\rho)$ est l'énergie cinétique du système électronique non inter-agissant qui amène à la même densité ρ . Le terme d'énergie d'échange-corrélation $E^{xc}(\rho)$ contient la différence d'énergie cinétique, $T(\rho) - T_s(\rho)$, et la différence d'interaction entre le terme classique $\iint \frac{1}{\mathbf{r}_{12}}\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2$ et le terme réel $\iint \frac{1}{\mathbf{r}_{12}}\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2$.

L'écriture du terme d'énergie cinétique en fonction de ρ n'est pas possible. Il faut chercher d'autres variables. De façon exacte, on peut écrire ρ comme une somme de densités de fonctions d'onde à un corps particulières, appelées les orbitales naturelles :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i n_i \|\phi_i(\mathbf{r})\|^2 \quad (\text{I.10})$$

Ces orbitales naturelles $\phi_i(\mathbf{r})$ sont les vecteurs propres associés à l'opérateur densité électronique à un corps $\rho_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, n_i étant les valeurs propres associées. La somme sur i peut être infinie, ce qui ne permet pas de faire le calcul numérique. Cependant les n_i ont une signification physique qui correspond à la probabilité de trouver un électron du système dans l'état $\phi_i(\mathbf{r})$, si l'on se restreint aux états de plus basse énergie, on est assuré de bien décrire le système.

La formulation proposée par Kohn et Sham en 1965, consiste à s'intéresser à N électrons non-interagissants, ce qui revient à ne garder que N états mono-électroniques particuliers $\phi_i^{KS}(\mathbf{r})$ et à leur associer une occupation n_i de 1 (N est le nombre d'électrons du système). Ces états mono-électroniques de Kohn-Sham sont particuliers du fait qu'ils sont choisis pour représenter parfaitement la densité exacte ($\rho = \sum_{i=1}^N \|\phi_i^{KS}(\mathbf{r})\|^2$). On peut alors exprimer le terme d'énergie cinétique de Kohn-Sham T_s :

$$\begin{aligned} T_s &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i^{KS} | \Delta | \phi_i^{KS} \rangle \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) \Delta \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (\text{I.11})$$

Le terme d'énergie d'échange-corrélation peut s'écrire comme étant associé à un potentiel v^{xc} :

$$E^{xc} = \int v^{xc}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{I.12})$$

Nous verrons par la suite comment exprimer le potentiel d'échange-corrélation. Enfin, l'énergie électronique peut être écrite de la façon suivante :

$$E_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) \Delta \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \iint \frac{1}{r_{12}} \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \int v^{xc}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{I.13})$$

Il reste à minimiser l'énergie électronique E_e en fonction des ϕ_i^{KS} en respectant la contrainte de normalisation de chacun des ϕ_i^{KS} à 1. Ceci peut se faire en introduisant des quantités ε_i multiplicateurs de Lagrange associés à chaque ϕ_i^{KS} et en cherchant un extremum d'une fonction F définie par :

$$F = E_e - \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \int \|\phi_i(\mathbf{r})\|^2 d\mathbf{r} \quad (\text{I.14})$$

La recherche de cet extremum se fait en écrivant pour tout i dans $[[1; N]]$ $\frac{\partial F}{\partial \phi_i} = 0$, ce qui donne les équations de Kohn-Sham :

$$\forall i \in [[1; N]] \left\{ -\frac{1}{2} \Delta + v(\mathbf{r}) + v^H(\mathbf{r}) + v^{xc}(\mathbf{r}) \right\} \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.15})$$

Ceci est équivalent à chercher les N plus petites valeurs propres ϵ_i (et un de leurs vecteurs propres associés ϕ_i) pour l'opérateur hamiltonien suivant :

$$\mathcal{H}^{KS} = -\frac{1}{2}\Delta + \mathcal{V}^{ext} + \mathcal{V}^H + \mathcal{V}^{xc} \quad (\text{I.16})$$

L'hamiltonien s'exprime (à cause des termes d'énergie de Hartree ou d'échange-corrélation) en fonction de la densité, donc en fonction des vecteurs propres recherchés ce qui nécessite une résolution auto-cohérente. On postulera un ensemble de fonctions d'ondes mono-électroniques, puis on calculera la densité et donc l'hamiltonien. Ceci permettra d'en calculer N vecteurs propres linéairement indépendants et de les comparer avec ceux postulés. On itère ensuite jusqu'à ce que l'écart entre fonctions permettant de calculer l'hamiltonien et fonctions valeurs propres de l'hamiltonien soient assez proches les unes des autres.

Il reste pour pouvoir faire ceci à donner une formule pour le terme d'énergie d'échange-corrélation. Il existe de nombreuses approximations pour donner une écriture explicite à ce terme, nous ne détaillons ici que celle appelée approximation de la densité locale (ou LDA en anglais pour *Local Density Approximation*), proposée par Kohn et Sham en 1965.

Approximation de la densité locale

L'idée principale de la LDA est que l'énergie d'échange-corrélation du système est approchée par l'intégrale d'une énergie d'échange-corrélation locale, égale en chaque point \mathbf{r} à celle d'un système inter-agissant ayant une densité constante égale à la densité locale $\rho(\mathbf{r})$ du système :

$$E^{xc}(\mathbf{r}) = \int \epsilon^{xc}(\rho(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (\text{I.17})$$

où $\epsilon^{xc}(y)$ est la densité d'énergie d'échange-corrélation d'un système inter-agissant de densité électronique y .

Cette approximation n'est à priori valable que pour les systèmes dont la densité varie suffisamment lentement, ce qui n'est pas toujours le cas dans les solides ou les molécules. Néanmoins, il s'avère que cette approximation donne de bons résultats numériques.

La densité d'énergie d'échange-corrélation d'un système inter-agissant provient d'un calcul de Monte Carlo quantique dont on a paramétrisé le résultat.

Il existe d'autres fonctionnelles, telle que la GGA (pour *Generalized Gradient Approximation*) dont l'idée est d'étendre la densité locale par l'intermédiaire de ses gradients. Bien que plus précise dans certains cas, il n'a pas été montré que la GGA donnait de meilleurs résultats concernant les énergies des défauts dans Si et SiGe, en grande partie dû au fait qu'il n'existe que peu de valeurs expérimentales suffisamment précises (comme nous le verrons dans la suite) pour effectuer des comparaisons. De plus, selon les matériaux ou les défauts étudiés, la LDA s'avère parfois donner des valeurs plus précises, comme celles présentées, par exemple, par Carling *et al.* [6]. Nous avons ainsi effectué tous nos calculs dans le cadre de la LDA.

Résolution numérique du problème de Kohn-Sham

Une fois encore nous ne prétendons pas expliquer en détail le fonctionnement d'un code *ab initio* de DFT mais plutôt de donner aux lecteurs une idée des paramètres en jeu permettant d'aborder les chapitres suivants. Nous recommandons la lecture de l'article de revue de Payne *et al.* [7] pour approfondir les points que nous allons aborder.

Pour pouvoir résoudre numériquement les équations de Kohn-Sham, il est nécessaire de décrire les fonctions d'onde mono-électroniques ϕ_i^{KS} sur une base de fonctions. Ces fonctions d'onde mono-électroniques sont des fonctions définies sur un ouvert et dérivables 2 fois. La décomposition de telles fonctions dans une base est possible, mais la dimension de la base est infinie. Ceci nécessite donc de limiter la base avec un certain critère pour pouvoir mener le calcul numérique. On peut choisir différentes bases dont on retient généralement deux grandes classes pour le problème qui nous intéresse :

- les bases dites « localisées ». Ce sont souvent des bases construites sur des gaussiennes centrées sur les atomes du système à calculer. Ces bases ont l'avantage de ne nécessiter qu'un nombre réduit de fonctions de base pour une précision de calcul donnée puisque les fonctions de base sont proches des solutions atomiques. Ceci entraîne que le choix des bases est très dépendant du système chimique étudié. C'est un handicap pour l'étude de systèmes mixtes comme SiGe ou avec d'autres dopants. C'est pour cette raison que nous ne nous intéresserons pas dans cette étude aux bases localisées.
- les bases dites « systématiques ». Ce sont des bases dont chaque fonction n'a pas nécessairement de réalité physique pour le problème étudié mais qui simplifient le traitement mathématique du problème. Elles ont par ailleurs l'avantage de pouvoir être étendues simplement pour améliorer la description des fonctions d'onde. Nous utiliserons par la suite des bases d'ondes planes. Suivant cette formulation, les fonctions d'onde mono-électroniques ϕ_i^{KS} s'écrivent comme une somme continue d'ondes planes, ce qui n'est rien d'autre que l'écriture des ϕ_i^{KS} en transformée de Fourier.

L'utilisation de bases continues n'est pas possible numériquement, il faut avoir une base discrète. Ceci peut être réalisé de façon exacte en ne travaillant que sur des systèmes périodiques, permettant de passer de la transformée de Fourier à des séries de Fourier. Par ailleurs, pour des systèmes périodiques, le théorème de Bloch permet d'écrire toute fonction d'onde comme le produit d'une onde plane de vecteur \mathbf{k} (vecteur de la première zone de Brillouin) et d'une fonction f ayant la périodicité du système. Cette fonction f se décompose par série de Fourier, ce qui permet d'écrire :

$$\begin{aligned}\phi_{i,\mathbf{k}}^{KS}(\mathbf{r}) &= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} f(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{k},\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}\end{aligned}\tag{I.18}$$

où les vecteurs \mathbf{G} sont des vecteurs du réseau réciproque, c'est-à-dire tel que $\mathbf{G}\cdot\mathbf{r} = 2\pi m$ avec \mathbf{r} un vecteur du réseau direct et m un entier quelconque.

Le fait de rendre le système périodique permet d'exprimer de façon exacte les fonctions d'onde de Kohn-Sham dans une base discrète. Ceci a cependant pour conséquence de rajouter parfois dans le système à calculer des interactions qui n'existent pas dans le système réel. Par exemple, la présence d'un défaut dans une boîte rendue périodique, crée par périodicité des répliques de ce défaut et l'énergie calculée n'est proche de l'énergie réelle du défaut seul que si les interactions entre les répliques restent

négligeables, comme illustré sur la figure I.1. La boîte qui est rendue périodique dans le calcul est appelée par la suite *super-cellule*. Lors d'un calcul *ab initio*, il faut vérifier que l'augmentation de la taille de la super-cellule ne fait pas varier l'énergie du défaut, ce qui constitue un premier paramètre dont il faudra vérifier la convergence.

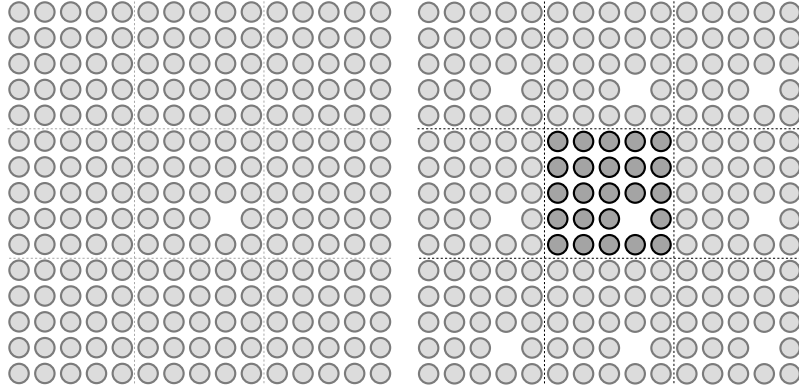


FIG. I.1 – À gauche, un cas réel d'un défaut dont on souhaite calculer l'énergie. On isole une *super-cellule* autour de ce défaut. Lors du calcul *ab initio*, la *super-cellule* est reproduite dans les trois directions de l'espace (à droite), ce qui amène à créer des répliques du défauts. Les éventuelles interactions entre le défaut de la *super-cellule* et ses répliques peuvent venir modifier l'énergie calculée.

Les équations de Kohn-Sham (I.15) exprimées dans la base des vecteurs \mathbf{G} pour un vecteur \mathbf{k} donné s'écrivent :

$$\forall \mathbf{G} \text{ vecteur du réseau réciproque } \sum_{\mathbf{G}'} \left\{ \frac{1}{2} (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + TF(\mathbf{v}^{eff})(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right\} c_{i,\mathbf{k},\mathbf{G}'} = \varepsilon_i c_{i,\mathbf{k},\mathbf{G}} \quad (\text{I.19})$$

où $\delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}$ représente le symbole de Kronecker et $TF(f)(\mathbf{G})$ la transformée de Fourier de la fonction f prise en \mathbf{G} . Pour résoudre numériquement ce problème, comme précisé précédemment, on coupe la base des vecteurs \mathbf{G} au-delà d'un certain \mathbf{G}_c de coupure. Ceci permet d'écrire l'équation (I.19) sous forme matricielle et d'associer les ε_i aux valeurs propres et les $c_{i,\mathbf{k},\mathbf{G}}$ aux composantes des vecteurs propres associés. L'introduction de la coupure \mathbf{G}_c est un autre paramètre important des calculs qui seront présentés par la suite. On associe à ce vecteur une énergie, que nous appellerons *énergie de coupure*, définie par $E_c = \frac{\hbar^2 (\mathbf{k} + \mathbf{G}_c)^2}{2m}$. Plus cette énergie est grande, plus la base prise en compte pour le calcul est grande. Les ondes planes de grande énergie correspondent aux variations rapides des fonctions d'ondes. Il s'avère que les contributions des ondes planes de grande énergie deviennent négligeables quand \mathbf{G}^2 devient grand (les $c_{i,\mathbf{k},\mathbf{G}}$ tendent vers 0). Ceci justifie l'introduction d'une coupure. Il conviendra tout de même de vérifier la convergence en énergie de coupure en testant l'évolution de l'énergie avec l'augmentation de E_c .

Une opération de diagonalisation donne les solutions des équations de Kohn-Sham pour un vecteur \mathbf{k} de la zone de Brillouin donné. L'énergie totale du système s'obtient en intégrant sur la zone de Brillouin. Là encore, il faut discrétiser le problème pour pouvoir réaliser numériquement l'intégration. On notera

que plus la super-cellule est grande, plus la zone de Brillouin est petite, donc plus la discrétisation pourra être limitée (voire réduite au seul point Γ dans certains cas). Cette opération de discrétisation s'appelle le maillage en points k de la zone de Brillouin. Différentes méthodes ont été proposées et la plus simple et la plus couramment utilisée est celle proposée par Monkhorst et Pack dans leur article de 1976 [8]. C'est celle qui sera mentionnée dans la suite de ce travail. Elle est constituée d'un maillage régulier dans les trois directions de l'espace de la zone de Brillouin. Nous utiliserons en plus un maillage uniforme $n \times n \times n$ qui amène à considérer n^3 points k dont certains pourront être équivalents suivant les symétries de la super-cellule. Il est important de remarquer, d'un point de vue mathématique pour l'intégration dans la zone de Brillouin, l'équivalence entre augmenter le maillage de Monkhorst-Pack et la taille de la super-cellule. En effet, un maillage deux fois plus fin dans l'espace réciproque revient à considérer une super-cellule deux fois plus grande dans l'espace réel. De plus, augmenter le nombre de points k est une opération linéaire en temps de calcul, au contraire de l'augmentation de la taille de la super-cellule qui est une opération en $O(N^3)$. Cependant, ce raccourcis calculatoire n'est pas toujours physiquement acceptable puisqu'il amène à travailler sur des super-cellules de taille réduite, ce qui est problématique dans le cas de défauts à grand champ de déformation à cause de l'interaction entre défauts répliques.

À retenir I.1 *Nous venons de voir les différents paramètres utilisés par la suite permettant de résoudre numériquement les équations de Kohn-Sham :*

- la taille de la super-cellule (qui provient du fait que le système a été rendu périodique) ;
- le maillage en points k (nécessaire pour intégrer dans la zone de Brillouin) ;
- l'énergie de coupure, parfois désignée par le terme anglais cut-off (qui limite la taille de la base dans laquelle sont décrites les fonctions d'onde).

Calcul des paramètres de convergence *ab initio* utilisés par la suite

Parmi les trois paramètres présentés précédemment, le choix de la taille de la super-cellule ainsi que le maillage en points k dépendent très fortement de la géométrie du système étudié comme nous le verrons dans les chapitres suivants.

Au contraire, le choix de l'énergie de coupure ne dépend que des espèces chimiques utilisées dans les calculs pour un niveau requis de précision. Il entraîne une erreur sur l'énergie totale calculée par *ab initio*. Comme représentée sur la figure I.2, l'erreur par atome dans un système parfait diminue exponentiellement avec l'augmentation de l'énergie de coupure. De plus cette erreur dépend seulement de la nature chimique de l'atome testé et non du niveau d'intégration dans la zone Brillouin.

Pour le silicium, cette erreur est autour de 0,02eV par atome pour $E_c \simeq 340\text{eV}$. Cette valeur représente un bon compromis entre la puissance machine nécessaire et la précision des résultats. En effet, augmenter l'énergie de coupure se traduit par une augmentation du nombre de fonctions de base, donc une augmentation de la mémoire et du temps de calcul qu'on peut estimer en $O(n^3)$. Pour le germanium, la convergence est un peu plus lente. On obtient une erreur équivalente à celle du silicium avec $E_c \simeq 400\text{eV}$. Néanmoins dans les systèmes constitués de silicium avec seulement quelques atomes de germanium, on conservera $E_c \simeq 340\text{eV}$, puisque l'erreur ne portera que sur quelques atomes seulement.

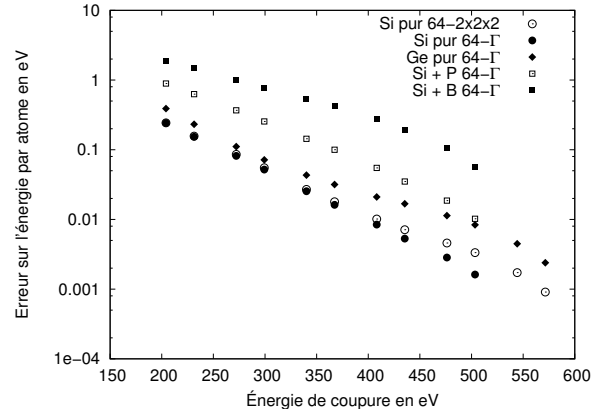


FIG. I.2 – Dans des boîtes de 64 sites, l'énergie totale du système est calculée pour différentes valeurs d'énergie de coupure. L'erreur représentée correspond à l'écart par atome avec la valeur calculée pour la plus grande coupure ($\simeq 610\text{eV}$).

Le résultat précédent correspond à une erreur lorsqu'on s'intéresse à l'énergie par atome. Seulement, dans la suite de ce travail, il sera uniquement question de différences d'énergies totales. En effet, on s'intéressera à la variation d'énergie entre un système de référence et un système avec un défaut. Ce défaut étant ponctuel, seuls quelques atomes autour se trouveront dans un état différent de celui de référence. Ainsi, l'erreur due à la coupure, lorsqu'on regarde des différences d'énergies totales ne dépend pas de la taille de la boîte, mais uniquement du nombre d'atomes impactés par la présence du défaut. Cependant, la variation de ce nombre étant faible, nous négligerons la variation de l'erreur due à la coupure pour différents défauts et nous considérerons l'erreur calculée sur un défaut témoin comme l'erreur obtenue pour tous les systèmes de même composition. Par exemple, la figure I.3 donne l'énergie de formation d'un défaut interstitiel (interstitiel dissocié [110], cf. page 61) dans le silicium calculé dans une boîte de 64 sites avec un maillage $2 \times 2 \times 2$ en points k . Pour la coupure choisie de $\simeq 340\text{eV}$, l'erreur obtenue est inférieure à 2%.

En plus de ces trois paramètres, pour calculer l'énergie d'une configuration géométrique donnée, il faut choisir quel paramètre de maille on va utiliser. La LDA étant une approximation, le paramètre de maille du silicium obtenu suivant cette approche est différent du paramètre de maille expérimental (la différence est autour de 2%). De plus, en fonction des paramètres de convergence choisis, cette différence sera plus ou moins importante. Le choix d'effectuer ses calculs sur le paramètre de maille expérimental ou sur celui de la LDA est encore aujourd'hui un débat ouvert, comme le fait remarquer Ögüt [9]. Pour des raisons de simplicité, nous effectuerons tous nos calculs sur le même paramètre de maille, celui du silicium (liaison inter-atomique de $2,35\text{\AA}$).

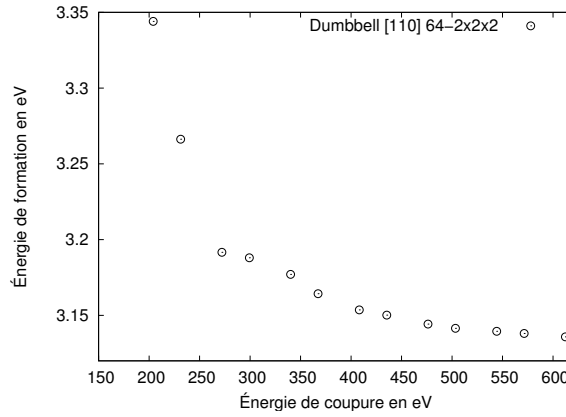


FIG. I.3 – Tracé de l'énergie de formation du défaut interstitiel dissocié [110] dans le silicium, calculée dans une boîte de 64 sites avec un maillage $2 \times 2 \times 2$ en points k en fonction de la coupure de la base d'ondes planes. L'erreur obtenue avec $E_c \simeq 340\text{eV}$ est de $0,03\text{eV}$.

Pseudo-potentiels

Il reste une dernière approximation nécessaire à l'utilisation de la DFT pour les systèmes qui nous intéressent : l'utilisation de pseudo-potentiels. Le calcul des fonctions d'onde de Kohn-Sham tel qu'il vient d'être présenté n'est pas numériquement possible pour les atomes avec de nombreux électrons. Les variations des fonctions d'onde proches des noyaux sont trop rapides pour être représentées avec une base de taille raisonnable.

La notion de pseudo-potentiels [10, 11, 12] a été introduite pour contourner cet obstacle. Elle consiste à modifier le potentiel au voisinage des noyaux de façon à retirer du calcul les électrons de coeur tout en conservant leur influence sur les électrons de valence. Tous les calculs de ce travail ont été réalisés en utilisant le potentiel de Goedecker, Hutter et Teter [13].

Relaxations géométriques

Comme on vient de le voir, la DFT et son application au travers des équations de Kohn-Sham permet de calculer l'énergie d'un système dont les positions atomiques et les espèces chimiques sont données. On obtient donc une façon de calculer ponctuellement la fonction $E((\mathbf{R}_1, z_1), \dots, (\mathbf{R}_n, z_n))$, dépendant des positions et de la nature chimique des atomes du système. Les forces s'exerçant sur les atomes dans une configuration donnée sont définies par la relation suivante :

$$\mathbf{F}_i = - \frac{\partial E((\mathbf{R}_1, z_1), \dots, (\mathbf{R}_n, z_n))}{\partial \mathbf{R}_i} \quad (\text{I.20})$$

On peut suivre ces forces pour faire bouger les atomes selon un processus Newtonien et obtenir ainsi l'évolution temporelle de l'état du système (ici la position des atomes dans la boîte).

On peut aussi appliquer des algorithmes de recherche de points singuliers de façon à obtenir les configurations statiques physiquement intéressantes : les positions d'équilibre pour les minima ou les points de transition d'un état à un autre pour les points cols. La recherche de minima peut être faite avec la méthode de la plus grande pente (*steepest descent* en anglais, cf. *Numerical Recipes* [14]) ou avec la méthode du gradient conjugué (*conjugate gradient* en anglais) qui permet une meilleure convergence (cf. *Numerical Recipes* [14]).

On peut aussi rechercher les points singuliers comme les points cols en utilisant un algorithme appelé DIIS pour « *Direct Inversion of the Iterative Subspace* » (cf. l'article de Pulay [15] pour plus de détails sur le fonctionnement de cet algorithme). Il a la particularité de converger vers le point singulier le plus proche. Ce point singulier peut être un minimum ou un col. Dans un cas réel, il faut toutefois avoir une configuration initiale assez proche d'un point col pour obtenir la géométrie et l'énergie du col, sinon le système converge vers un minimum. Nous verrons un peu plus loin comment obtenir une configuration initiale suffisamment proche d'un point col (cf. partie sur le NEB page 32).

La majorité des résultats de ce travail a été obtenue en utilisant cet algorithme de DIIS pour sa très bonne performance numérique. Dans le cas de recherche d'un minimum, certaines configurations auront toutefois été vérifiées à l'aide d'une minimisation en gradient conjugué.

Domaines d'applications et limitations

La DFT est une théorie dont les applications en physique du solide sont très nombreuses et très importantes. Elle peut être employée pour expliquer différents résultats expérimentaux ou pour obtenir des grandeurs difficilement accessibles par l'expérience.

Elle est employée en dynamique moléculaire pour correctement calculer les forces s'exerçant sur les atomes du système simulé. On trouve plusieurs exemples illustrant cet emploi, comme récemment le calcul des constantes élastiques d'un composant majeur du manteau terrestre (cf. Nature [16, 17]) ou la meilleure compréhension des interfaces liquide-vapeur de l'eau (Science [18]). La DFT est aussi employée pour calculer des énergies de systèmes statiques, donnant accès aux géométries des défauts, à leur structure électronique ou encore à leur proportion ; comme l'illustre les travaux de Fu *et al.* (Nature Materials [19]).

La DFT est une théorie de l'état fondamental électronique. Elle ne permet donc pas de traiter des phénomènes faisant intervenir les états excités, comme les phénomènes optiques, ou même la mesure des gaps des semi-conducteurs. Par exemple, la DFT estime le gap du silicium à 0,58eV alors que la valeur expérimentale est de 1,17eV. Il existe d'autres méthodes, différentes de la DFT (la méthode GW [20]) ou basées sur la DFT (la méthode TDDFT) pour résoudre le problème des excitations.

Localisation des fonctions d'ondes en espace réel

Les fonctions d'onde de Khon-Sham n'ont pas à priori de signification physique, elles ne servent que d'intermédiaire de calcul. Seule la densité qui en découle correspond à la densité réelle.

Cette densité s'écrit comme une somme de fonctions de Block (comme on l'a vu au paragraphe 25). Ces fonctions permettent de facilement traiter les calculs en travaillant en espace de Fourier du fait de leur caractère délocalisé.

Il existe toutefois une façon de « projeter » la densité de façon à maximiser la localisation des fonctions d'ondes en espace réel (cf. l'article de Marzari *et al.* [21]). Cela consiste à effectuer une transformée de Fourier sur les fonctions de Block et d'adapter la phase de façon à minimiser un certain opérateur. Ces nouvelles fonctions d'onde, appelées fonctions de Wannier, et correspondant à la même densité, sont aussi solutions du problème de Kohn-Sham tout en ayant la particularité d'être localisée en espace réel. On peut les utiliser pour se représenter les liaisons chimiques entre les éléments par exemple.

Codes de calcul existants

La production d'un code de calcul DFT est une tâche très importante, nécessitant plusieurs années de développement. Il existe à disposition des chercheurs plusieurs codes de calcul avec des propriétés et des licences variées. La liste suivante ne se veut pas exhaustive et les fonctionnalités présentées ne le sont qu'à titre indicatif. Nous invitons le lecteur à aller visiter les sites web de chaque programme cité pour de plus amples informations.

- Abinit¹, code développé à l'Université Catholique de Louvain-la-Neuve par l'équipe de X. Gonze. La licence utilisée est la GPL² ce qui a permis à plusieurs scientifiques dans le monde d'apporter des compléments au code. Il est basé sur les ondes planes et l'utilisation des pseudo-potentiels. Il implémente la DFT avec différentes fonctionnelles (LDA, diverses GGA...) ainsi que différentes options de relaxations pour la géométrie du système. Il permet donc d'obtenir des énergies de système, des structures électroniques et d'autres propriétés comme les matrices d'élasticité, le tenseur diélectrique... D'autres méthodes que la DFT ont aussi été implémentées comme la TDDFT ou la méthode GW.
- CPMD³ est un code d'ondes planes basé sur la DFT. Il permet l'utilisation de la LDA et de diverses GGA. Il est utilisé pour obtenir l'énergie du système et sa géométrie mais aussi pour faire de la dynamique moléculaire. C'est par ailleurs un code qui est très bien parallélisé.
- PWscf⁴ est un code d'ondes planes basé sur la DFT sous licence GPL. Il permet le calcul de l'énergie totale, et des structures relaxées ; ainsi que diverses autres caractéristiques comme le tenseur diélectrique, la matrice d'élasticité...
- SIESTA⁵ est un code en base localisée. La LDA et diverses GGA ont été implémentées. Il permet le calcul de l'énergie totale, de diverses relaxations de géométrie et du tenseur élastique. Il est aussi souvent utilisé pour faire de la dynamique moléculaire.

¹Abinit : <http://www.abinit.org>

²GPL : General Public Licence, <http://www.gnu.org/licenses/gpl.html>.

³CPMD : Car-Parinello Molecular Dynamic, <http://www.cpmc.org>

⁴PWscf : Plane-Wave Self-Consistent Field, <http://www.pwscf.org>

⁵SIESTA : Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms, <http://www.uam.es/departamentos/ciencias/fismateriac/siesta/>

- VASP⁶ est un code en ondes planes. Il est surtout utilisé pour effectuer de la dynamique moléculaire. Il a la particularité de se baser sur des pseudo-potentiels ultra-doux pour diminuer le nombre d'ondes planes nécessaires au calcul. Cette technique est particulièrement efficace dans le cas des métaux et des éléments de la première colonne du tableau périodique.
- WIEN2k⁷ est un code basé sur LAPW⁸. Dans cette approche, les ondes planes sont utilisées comme base pour les fonctions et on rajoute des bases localisées au voisinage des atomes. Ceci permet d'effectuer des calculs « tout électron », c'est-à-dire sans utiliser de pseudo-potentiels. Ce code permet, entre autre l'obtention de l'énergie totale et de la géométrie d'un système donné...

Dans la suite de ce travail, les calculs présentés auront été réalisés avec CPMD. Le choix de ce code repose en grande partie sur la volonté de travailler en ondes planes pour s'affranchir de la recherche souvent complexe d'une base adaptée au Si et au mélange avec d'autres espèces comme le germanium, le bore ou l'arsenic. Par ailleurs, CPMD est réputé pour sa bonne parallélisation ce qui autorise le calcul de systèmes à quelques centaines d'atomes dans les cas qui nous intéressent.

I 1.2) Outil NEB

On vient de voir que le calcul des forces d'un système permet de faire évoluer sa géométrie selon différents critères : avec un processus newtonien, on suit l'évolution physique du système (dynamique moléculaire) et avec des algorithmes de suivi du gradient, on trouve les points singuliers proches de la position initiale. Nous allons présenter maintenant un autre type de relaxation. Celle-ci, sous certaines conditions de contrainte, permet d'obtenir l'énergie minimale qu'il faut fournir à un système pour passer d'un état dans un autre.

Le problème à résoudre est le suivant : on connaît deux configurations localement d'énergie minimale et l'on souhaite connaître le ou les chemin(s) $C(r)$ reliant ces deux configurations sur la surface d'énergie potentielle du système (qui se confond avec la surface de Born-Oppenheimer dans notre cas puisque les électrons sont supposés toujours être dans leur état fondamental), r est la coordonnée de réaction, telle que le chemin passe par un point col. Cette position col se caractérise sur la surface d'énergie potentielle (définie par l'ensemble des points $E((\mathbf{R}_1, z_1), \dots, (\mathbf{R}_n, z_n))$ quand $\{\mathbf{R}_i\}_{i \in [1;N]}$ décrit l'ensemble de la super-cellule) par le fait que l'énergie est maximale le long de $C(r)$ et minimale dans toutes les autres directions.

L'énergie du col correspond à l'énergie minimale à fournir pour passer d'un minimum à un autre. Il peut cependant exister plusieurs chemins physiques représentant des cols différents.

Méthode NEB classique

La méthode utilisée s'appelle en anglais *Nudged Elastic Band Method* (notée NEB par la suite). Elle a été introduite par Jónsson, Mills et Jacobsen dans les années 1990 et est décrite en détail dans

⁶VASP : Vienna AbInitio Simulation Package, <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>

⁷WIEN2k : <http://www.wien2k.at>

⁸LAPW : Linearized Augmented Plane-Wave.

la référence [22]. Elle consiste à construire une suite d'images du système (appelées configurations intermédiaires), permettant de passer de la configuration initiale à la configuration finale. Des forces de rappel sont établies entre les configurations intermédiaires de façon à reproduire une espèce de ruban élastique (*elastic band*) dont on cherchera à optimiser la longueur. Le processus est illustré sur la figure I.4.

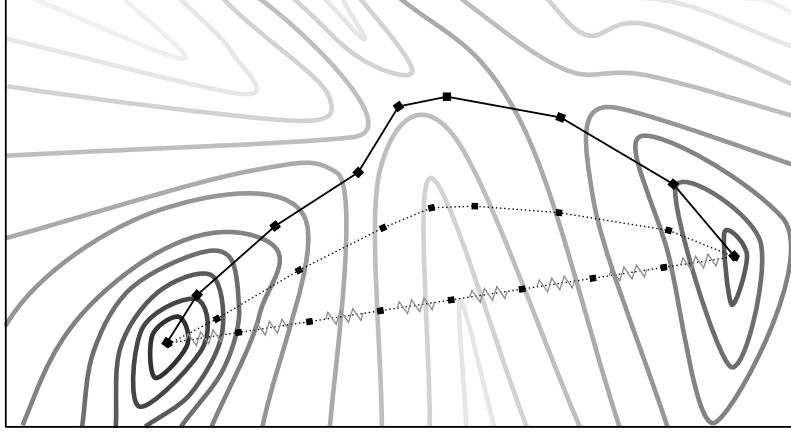


FIG. I.4 – Schéma représentant le fonctionnement de l'algorithme NEB. Les configurations intermédiaires initiales correspondent à une variation linéaire des coordonnées des atomes entre la configuration initiale et la configuration finale. Des petits ressorts évitent aux configurations intermédiaires de retomber dans un des deux minima locaux. Les atomes des configurations intermédiaires sont bougés en ne gardant que les composantes des forces perpendiculaires au chemin.

Pour chacune des configurations intermédiaires, on calcule les forces (dans la suite du travail, cette étape est réalisée avec CPMD) appliquées sur les atomes comme décrites à l'équation I.20. Cependant la relaxation de la géométrie se fera non pas avec ces forces réelles mais avec leurs composantes perpendiculaires au chemin $C(r)$ auxquelles sera ajoutée une composante tangentielle provenant des forces de rappel décrites dans le paragraphe précédent. Ceci permet de se déplacer sur la surface d'énergie potentielle tout en gardant des distances raisonnables entre les configurations intermédiaires (la déformation du ruban dépend du choix des constantes k de raideur pour les forces de rappel). Pour la configuration i , les forces effectives appliquées sur les atomes sont données par :

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_i &= \mathbf{F}_i^{\text{rappel}} - \nabla E(\mathbf{R}_i)|_{\perp} \\ &= k(|\mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_i| - |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i-1}|)\boldsymbol{\tau}_i - (\nabla E(\mathbf{R}_i) - (\nabla E(\mathbf{R}_i) \cdot \boldsymbol{\tau}_i)\boldsymbol{\tau}_i) \end{aligned} \quad (\text{I.21})$$

où $\boldsymbol{\tau}_i$ est un vecteur unitaire donnant la direction parallèle au chemin au niveau de la configuration i . La relaxation du ruban se fait suivant un processus itératif dont le critère d'arrêt repose sur la valeur maximale des forces perpendiculaires qui doit tomber sous une valeur donnée.

Cette méthode donne de bons résultats et a déjà été utilisée de nombreuses fois pour trouver des chemins d'énergie minimum (cf. références [23, 24, 25, 26]).

Henkelman a étudié dans un article de 2000 [27] l'influence qu'a la façon de calculer les directions parallèles au chemins, τ_i , sur la convergence de l'algorithme NEB. En effet, le chemin étant discrétisé, le calcul de ces gradients ne peut être qu'approché. Il ressort de cette étude qu'une bonne façon de choisir τ_i est la suivante. La valeur de τ_i est normalisée à la fin du choix :

$$\begin{aligned}
 \text{Si } E_{i-1} < E_i < E_{i+1} & : \tau_i = \tau_i^- \\
 \text{Si } E_{i-1} > E_i > E_{i+1} & : \tau_i = \tau_i^+ \\
 \text{Si } E \text{ est minimale ou maximale,} & \\
 \quad \text{et } E_{i-1} < E_{i+1} & : \tau_i = \tau_i^+ \Delta E_i^{\max} + \tau_i^- \Delta E_i^{\min} \\
 \quad \text{et } E_{i-1} > E_{i+1} & : \tau_i = \tau_i^+ \Delta E_i^{\min} + \tau_i^- \Delta E_i^{\max}
 \end{aligned} \tag{I.22}$$

avec, comme définitions pour les τ_i^- et τ_i^+ :

$$\begin{aligned}
 \tau_i^+ &= \mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_i \\
 \tau_i^- &= \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i-1}
 \end{aligned}$$

et pour ΔE_i^{\max} et ΔE_i^{\min} :

$$\begin{aligned}
 \Delta E_i^{\max} &= \max(|E_{i+1} - E_i|, |E_i - E_{i-1}|) \\
 \Delta E_i^{\min} &= \min(|E_{i+1} - E_i|, |E_i - E_{i-1}|)
 \end{aligned}$$

Méthode NEB avec configurations intermédiaires remontantes

Il existe néanmoins un inconvénient à la méthode telle qu'elle vient d'être décrite. La contrainte imposée par les forces de rappel fait qu'aucune configuration intermédiaire n'a de chance de se trouver à la position du col et celui-ci se résume alors à une interpolation entre les deux configurations intermédiaires proches du col. Cet inconvénient peut être levé comme l'a montré Henkelman dans un article de décembre 2000 [28].

La modification introduite consiste à modifier les forces prises en compte pour chaque configuration intermédiaire proche d'un col. Si i_{\max} est une configuration intermédiaire, localement maximum pour le chemin, les forces utilisées sont définies par :

$$\mathbf{F}_{i_{\max}} = -\nabla E(\mathbf{R}_i)|_{\perp} + \nabla E(\mathbf{R}_i)|_{\parallel} \tag{I.23}$$

Cette expression revient à dire que la configuration intermédiaire maximum va suivre la partie perpendiculaire du gradient alors qu'elle va remonter la partie parallèle. En pratique, plusieurs pas de NEB classique sont effectués pour faire apparaître grossièrement le col, puis les forces des configurations localement d'énergie maximale changent pour prendre la définition donnée à l'équation I.23.

Cet algorithme modifié de NEB est appelé *Climbing Image NEB method* du fait de l'utilisation d'une configuration intermédiaire qui remonte les gradients.

Nous utiliserons l'implémentation de Carlos Sbraccia⁹ pour le NEB. Celle-ci est constituée d'une suite de scripts Bash et d'un programme Fortran90 permettant d'effectuer les itérations d'optimisation

⁹La dernière version du programme de NEB peut être téléchargée à partir de la page suivante <http://www.sissa.it/~sbraccia/gNEB.d/>

du chemin. Le calcul des forces est effectué par l'intermédiaire de CPMD (avec un simple calcul d'énergie, sans relaxation de la géométrie). Ensuite, les atomes des différentes configurations intermédiaires sont déplacés en suivant les forces données par I.21 et I.23 grâce au programme fourni dans le paquet NEB de Carlos Sbraccia. Nous avons apporté quelques modifications aux scripts de lancement pour permettre le calcul dans différents environnements : machines parallèles, systèmes de queue avec ou sans limite de temps. . .

Procédure utilisée pour la recherche de cols

Dans la suite de ce travail, différentes configurations et énergies de col seront fournies, voici comment elles ont été obtenues.

On se donne deux configurations stables et l'on cherche le chemin de plus faible énergie reliant les deux. Un calcul de NEB est effectué avec de 6 à 10 configurations intermédiaires, selon qu'on s'attende à obtenir un chemin direct ou avec plusieurs cols. Le critère d'arrêt (basé sur la valeur maximale des forces perpendiculaires) est fixé à $0,05\text{eV}\cdot\text{\AA}^{-1}$ (pour comparaison, le test d'arrêt utilisé pour un calcul *ab initio* est deux fois plus faible). Une fois le chemin obtenu, la position exacte du point col n'est pas obtenue en utilisant la variante *Climbing Image* du NEB mais en prenant la configuration dont l'énergie est localement maximale et en effectuant une relaxation DIIS¹⁰ avec CPMD. Dans presque tous les cas, la configuration testée s'est trouvée être un point singulier après quelques pas de relaxation de la géométrie.

Un calcul NEB avec N configurations intermédiaires correspond en puissance numérique requise, à N calculs *ab initio* avec optimisation de la géométrie. La recherche de col est donc une opération coûteuse. C'est pourquoi, les paramètres de calcul des forces par *ab initio* sont pris assez bas (faible maillage en points k et taille de boîte réduite), de façon à limiter le temps de calcul. Une ou plusieurs relaxations par DIIS sont ensuite nécessaires, même en utilisant l'algorithme de CI-NEB, pour augmenter les paramètres de convergence *ab initio*.

Limitations

Comme dans une minimisation classique, l'énergie obtenue par calcul NEB n'est pas nécessairement la plus petite, mais correspond au chemin minimum le plus proche du chemin initial (celui obtenu par variation linéaire de la position des atomes).

Par ailleurs, le chemin obtenu n'est pas nécessairement le chemin physique emprunté. En effet, avec une température non nulle, et selon la forme de la surface d'énergie, le système réel passera par telle ou telle position plus ou moins proche d'un col. Nous conserverons néanmoins les valeurs obtenues par NEB pour quantifier les hauteurs des barrières en se plaçant dans l'approximation classique des états de transition.

¹⁰DIIS : Direct Inversion of the Iterative Subspace, cf. page 30

I 1.3) Outil potentiels empiriques

Les potentiels empiriques forment une classe de méthodes approchées pour calculer l'énergie d'un système dont on se donne les positions atomiques. L'énergie totale s'écrit alors suivant une formule analytique dépendant de coefficients. Ces coefficients sont ajustés pour reproduire différentes propriétés du matériau comme sa température de fusion, ses constantes élastiques ou les énergies de formation des défauts ponctuels.

Les formules analytiques choisies dans le cas des semi-conducteurs font intervenir en général des termes d'interaction à deux corps et des termes d'interaction angulaire :

$$E = \sum_{i,j} v_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_{i,j,k} v_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) \quad (\text{I.24})$$

On rencontre aussi souvent l'énergie sous la forme suivante :

$$E = v_{\text{répulsif}}(\mathbf{r}_{ij}) + b_{ijk} v_{\text{attractif}}(\mathbf{r}_{ij}) \quad (\text{I.25})$$

le coefficient b_{ijk} contenant les informations angulaires.

Balamane *et al.* [29] ont écrit un très bon article de comparaison sur six potentiels couramment utilisés dans le silicium (dont on notera Stillinger-Weber ou Tersoff III). Ils ont analysé la capacité de ces potentiels à reproduire les géométries d'agrégats de quelques atomes de silicium, les phases haute-pression du silicium, les longueurs de liaisons et les géométries des défauts ponctuels lacunaires et interstitiels.

Dans la suite de ce travail, pour comparer certains résultats, nous utiliserons le potentiel de Tersoff III [30] et celui de Bazant [31, 32, 33]. Ce dernier est aussi appelé EDIP.

À retenir I.2 *La taille des boîtes utilisées est fixée de façon à obtenir des distances inter-atomiques de 2,35Å, ce qui correspond à la valeur expérimentale pour du silicium (réciproquement dans les boîtes en germanium pur, nous utilisons des géométries donnant le paramètre de maille expérimental : 2,45Å). Concernant les paramètres de convergence ab initio, nous utiliserons $\simeq 340\text{eV}$ (25Ry) pour l'énergie de coupure pour les calculs dans du silicium avec au plus quelques atomes de germanium. Pour les calculs dans le germanium massif, la valeur sera montée à $\simeq 400\text{eV}$ (30Ry). Ceci permet d'avoir globalement des erreurs sur l'énergie inférieures à 2%. Nous verrons que la taille du maillage de la zone de Brillouin ne peut pas être estimée à l'avance et dépend des configurations étudiées. Quant à la procédure de recherche de cols, elle est constituée d'un premier calcul NEB suivi de plusieurs calculs de convergence pour le point le plus proche du col en utilisant un algorithme de DIIS pour la relaxation géométrique.*

I 2 Calcul de grandeurs macroscopiques

Les grandeurs calculées grâce aux outils présentés précédemment ne peuvent pas toujours être associées directement à des grandeurs macroscopiques accessibles dans des expériences. Par exemple, l'énergie de formation n'est pas une grandeur directement mesurable. On préférera plutôt mesurer une concentration. L'énergie de formation calculée pourra se rapporter à cette concentration mesurée en utilisant un modèle thermodynamique par exemple : $C = e^{-\frac{E_f - TS}{k_B T}}$. Néanmoins, il n'est pas toujours possible de relier par un modèle analytique simple des grandeurs microscopiques comme les énergies de formation et les énergies de barrière obtenues par *ab initio* avec des grandeurs plus macroscopiques comme la diffusivité. Une partie de l'intérêt de ce travail consiste à illustrer dans le cas des semiconducteurs Si et SiGe l'utilisation de méthodes spécifiques permettant de relier les deux échelles.

Dans cette partie, nous décrirons la grande classe de méthodes utilisées regroupant les différents algorithmes de Monte Carlo, qu'ils soient cinétiques ou non, sur événements ou sur réseau...

I 2.1) Outil Monte Carlo et Monte Carlo cinétique

La problématique de base du Monte Carlo est d'explorer parmi un nombre très important de configurations celles qui sont physiquement importantes. Le tri entre telle ou telle configuration est effectué sur l'énergie E_c selon une répartition de Boltzmann : $p = ke^{-\beta E_c}$ avec $\beta = \frac{1}{k_B T}$. Plus p est grand, plus la configuration correspondante a de chance d'apparaître durant une simulation Monte Carlo. Il est important de noter qu'une simulation Monte Carlo est donc une simulation dépendant de la température. Une étude détaillée des algorithmes de Monte Carlo est présentée dans le chapitre premier de la thèse d'E. Adam [34] ainsi que dans les références citées.

L'hypothèse de base de tout Monte Carlo est qu'il est possible d'obtenir le coût énergétique de passage d'une configuration à une autre. Nous verrons un peu plus loin différentes façons de remplir ce prérequis (cf. page 47).

Une simulation de Monte Carlo est une simulation itérative. À chaque pas, on cherche à passer d'une configuration à une autre. Le type de mouvement effectué conditionne l'information physique que pourra apporter le Monte Carlo :

- Soit les deux configurations n'ont pas de lien physique simple entre elles. Par exemple, on cherche à passer en un pas de deux lacunes séparées de 12,4Å à deux lacunes premières voisines. Le coût énergétique d'une telle variation n'est pas le coût physique permettant de réaliser le mouvement, mais simplement la différence d'énergie entre les deux configurations. Dans ce cas une simulation Monte Carlo permet à une température donnée d'aller vers les états thermodynamiques d'équilibre du système.
- Soit les deux configurations sont reliées par un chemin physique simple, comme le mouvement élémentaire d'un interstitiel dans une position stable à une autre position stable proche. Le coût énergétique correspond au maximum du chemin reliant les deux configurations. Dans ce cas, on peut associer une durée physique à chaque événement, permettant ainsi d'avoir une évolution temporelle du système à partir d'un état initial donné.

Ce second type de simulation est appelé *Monte Carlo cinétique*. Nous l'utiliserons pour calculer la diffusivité de certains défauts dans Si au chapitre IV. Mais nous commencerons d'abord par décrire ici le fonctionnement élémentaire d'un algorithme de Monte Carlo et les changements à apporter pour effectuer une simulation cinétique.

La brique élémentaire : le pas de Metropolis

Le pas élémentaire dans une simulation de Monte Carlo classique consiste à passer d'une configuration à une autre avec un critère sur la variation d'énergie, comme expliqué sur le schéma I.5.

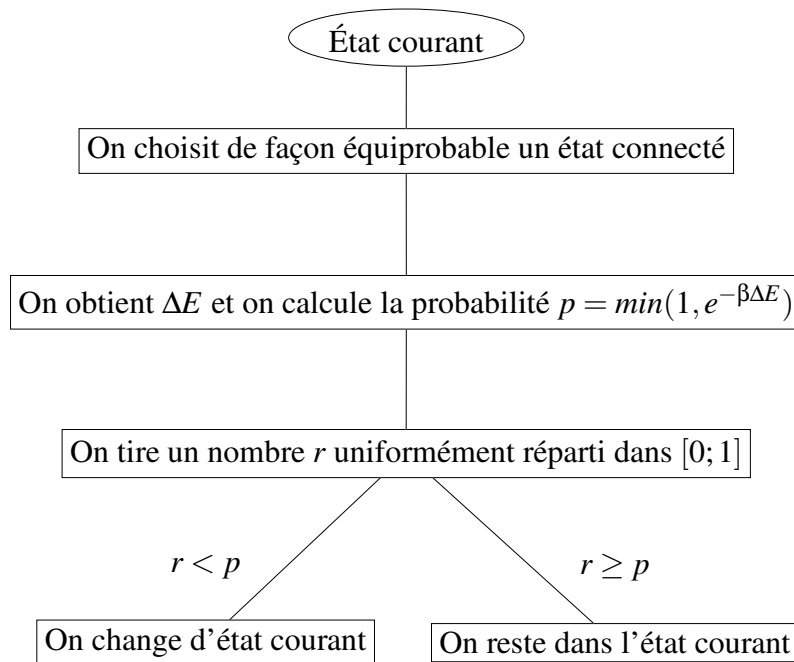


FIG. I.5 – Représentation schématique de l'algorithme d'un pas de Metropolis.

La forme de la probabilité p ($p = \min(1, e^{-\beta \Delta E})$) signifie qu'un échange qui abaisse l'énergie est toujours accepté, alors qu'un échange qui augmente l'énergie pourra être rejeté. Le rejet sera d'autant plus important que la variation ΔE est grande devant l'énergie thermique $k_B T$.

Avec une telle règle, la recherche de minima globaux est possible. En effet, l'énergie thermique assure le franchissement des barrières intermédiaires entre minima locaux et minima globaux. Néanmoins la probabilité de franchissement est d'autant plus faible que l'énergie thermique est petite. À contrario, on ne peut pas trop augmenter la température sans voir apparaître de plus en plus de configurations de hautes énergies. Ainsi, une recherche d'états de minima d'énergie se fait en simulant une trempe : on amène petit à petit le système à la température désirée à partir de plus grandes températures.

Simulations temporelles : le Metropolis cinétique

En réalisant des échanges de configurations physiquement accessibles et en associant un temps à chaque saut, on peut obtenir une évolution du système en fonction du temps. Avant d'introduire le nouveau pas élémentaire, il faut définir la notion de fréquence de transition entre les états i et j , qui correspond au nombre moyen de transitions effectuées par unités de temps. Dans une première approximation, on peut exprimer ce temps en fonction de la barrière à franchir E_b et d'une fréquence d'attaque universelle ν_0 :

$$\nu_{ij} = \nu_0 e^{-\frac{E_b}{k_B T}} \quad (\text{I.26})$$

La fréquence d'attaque ν_0 peut-être vue comme une vibration à l'intérieur des bassins d'énergie des états stables, chaque vibration pouvant entraîner un saut avec une probabilité $p = e^{-\frac{E_b}{k_B T}}$. Dans la suite on prendra $\nu_0 = 10^{13} \text{s}^{-1}$. On notera par ailleurs que E_b est une quantité toujours positive, définie comme $E_b = E_{col} - E_i$, avec E_{col} l'énergie au col entre les configurations i et j . Une discussion sur la validité de cette hypothèse est menée dans l'article de Montalenti *et al.* [35].

Les travaux d'Adam *et al.* [34, 36] ont montré qu'il était possible de modifier légèrement le pas élémentaire de Métropolis classique pour introduire l'évolution temporelle (cf. schéma I.6). Le coefficient ν_i qui intervient dans le calcul de l'incrément temporel est choisi comme N fois un majorant des ν_{ij} pour les N configurations finales accessibles depuis la configuration i (par exemple, $\nu_i = N \max_j(\nu_{ij})$). Le choix de ce majorant conditionne la performance de l'algorithme, plus on peut choisir un majorant petit, plus les pas de temps seront grands. Cependant, choisir le meilleur majorant possible pour chaque configuration initiale i nécessite de calculer les barrières de l'ensemble des configurations accessibles. Ceci peut s'avérer coûteux et il est alors préférable de choisir ν_0 comme majorant.

Le Monte Carlo cinétique avec un pas de Metropolis tel qu'il est présenté ici est un algorithme facile à programmer et pas plus coûteux qu'un algorithme de Monte Carlo usuel. En effet, le dénombrement de N est en général facilement accessible et en prenant ν_0 comme majorant des ν_{ij} on a $\nu_i = N\nu_0$.

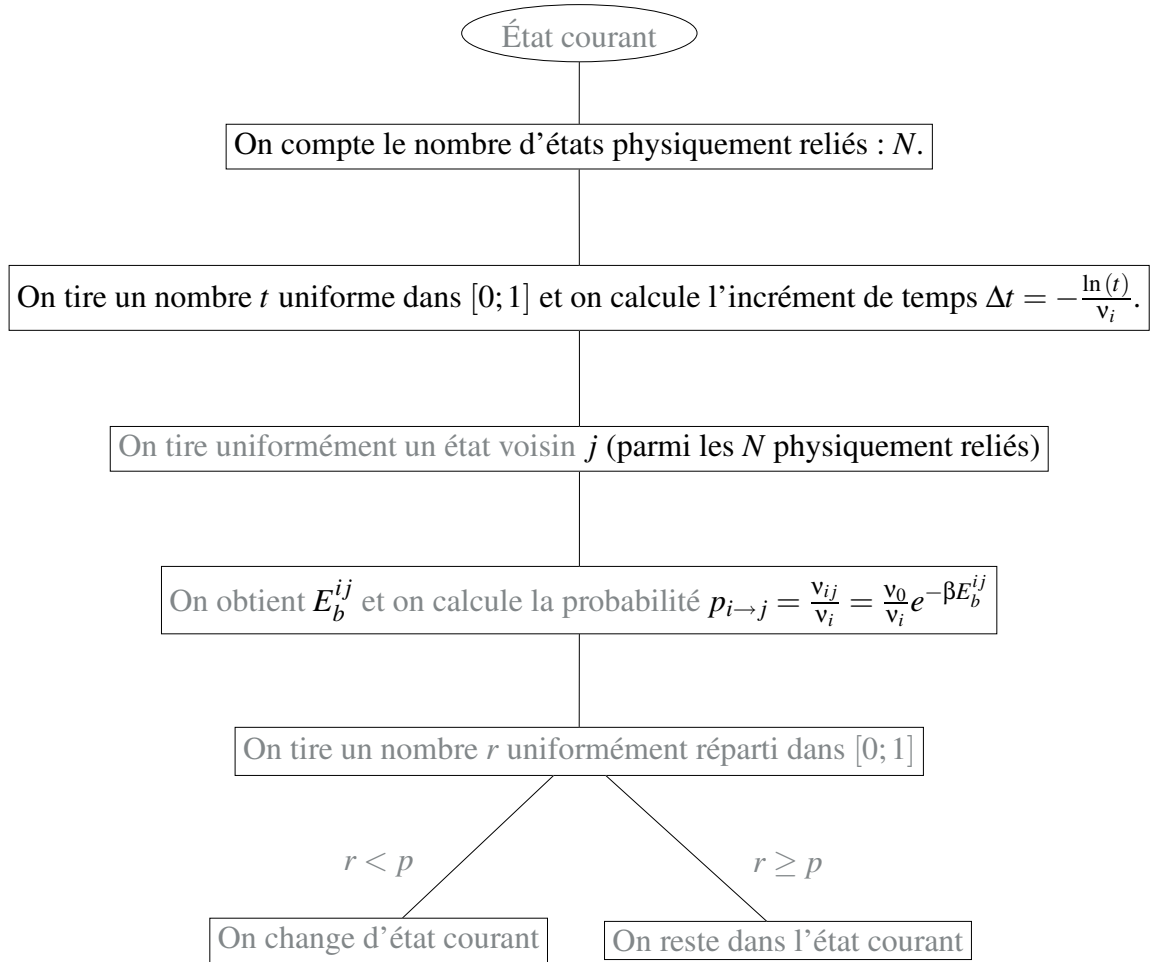


FIG. I.6 – Représentation schématique d'une itération de l'algorithme de Metropolis adapté au cas cinétique. Les portions identiques à l'algorithme de Metropolis sont notées en gris. Le terme v_i correspond à N fois un majorant des fréquences de transition à partir de l'état initial i .

Néanmoins, si la majorité des barrières rencontrées E_b^{ij} sont grandes devant l'énergie thermique, mais qu'il existe quelques petites barrières, le cas est très défavorable à l'algorithme qui vient d'être présenté. En effet, même en calculant un majorant à partir du maximum des v_{ij} , celui-ci sera proche de v_0 à cause des quelques petites barrières. Ensuite, puisque les configurations finales sont tirées uniformément, la majorité des mouvements tentés auront une barrière importante et seront rejetés. Ainsi, le temps simulé avancera par petits pas (car v_i est grand) et le système physique n'évoluera pas (puisque les pas à grande barrière, souvent rejetés, sont majoritaires). Ceci est illustré sur la figure I.7. Ce cas est un cas classique pour la dynamique des défauts dans les semi-conducteurs. On rencontre plusieurs gammes d'énergies de barrière : celles des mouvements de diffusion (faibles mais peu nombreuses à cause de chemins préférentiels) et celles des mouvements de dissociation (hautes et assez nombreuses car dans toutes les directions).

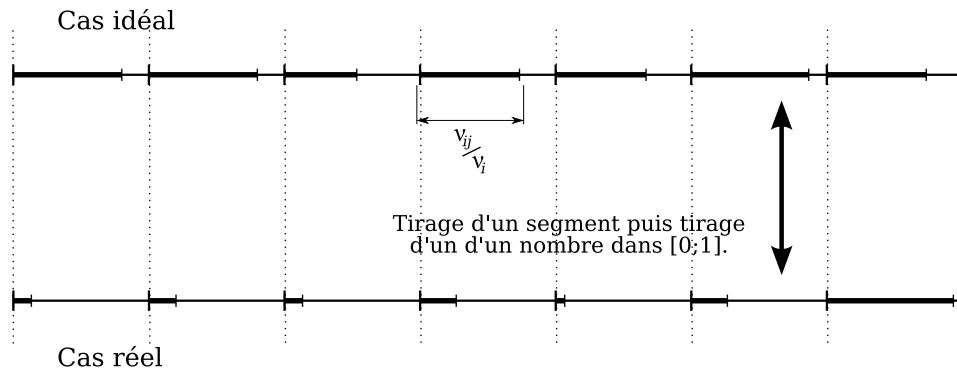


FIG. I.7 – Illustration du fonctionnement d'un Metropolis classique dans un cas idéal et dans un cas réel. Chaque segment a une longueur de 1. Dans les deux cas, le choix de v_i n'est pas optimal puisqu'il existe au moins un cas où la probabilité $p_{i \rightarrow j}$ n'est pas 1. Dans le cas idéal, toutes les barrières sont assez identiques et le mouvement a de bonnes chances d'avoir lieu. Dans le cas réel, une barrière est plus faible que les autres et son v_{ij} domine les autres, le mouvement a de forte chance d'être rejeté.

Simulations temporelles : le temps de résidence

Un algorithme classique, souvent utilisé dans les études cinétiques, est celui du *temps de résidence* ou algorithme *BKL* dans la littérature anglo-saxonne des initiales des noms des trois auteurs de l'article de référence [37].

Les deux points négatifs de l'algorithme de Metropolis cinétique sont :

- le choix uniforme d'une configuration d'essai parmi les configurations reliées ;
- l'existence d'une probabilité de rejet dû à une majoration globale des fréquences individuelles.

Ces deux points trouvent une solution dans l'algorithme du temps de résidence. Tous les taux de transitions v_{ij} à partir de la position courante i sont calculés et on choisit la configuration suivante avec une probabilité p_{ij} proportionnelle à v_{ij} . Ensuite, le temps de résidence dans l'état i est obtenu à partir

du temps moyen $\frac{1}{v_i}$ où $v_i = \sum_j v_{ij}$. Ceci revient à regrouper dans la vue schématique I.7 tous les segments épais sur le début de la droite et à considérer comme longueur du segment totale la longueur des segments épais seulement.

Pour résumer, dans l'algorithme classique, on a N événements correspondant à des sauts individuels dont on majore chacune des fréquences de saut v_{ij} par une valeur v_i globale. Dans l'algorithme de temps de résidence, on a un unique événement qui est le saut hors de l'état courant, avec une fréquence de saut définie par $v_i = \sum_j v_{ij}$ qui maximise le pas de temps.

Du point de vue de la programmation, l'algorithme de temps de résidence est plus complexe et plus coûteux que l'algorithme classique car il nécessite de dresser la liste de tous les mouvements accessibles à partir de la configuration courante et d'en calculer les barrières. Cependant, c'est l'algorithme qui donne des pas de temps maximums et qui permet, de plus, d'avoir un mouvement à chaque pas.

Le schéma du temps de résidence est présenté sur la figure I.8. C'est cet algorithme que nous utiliserons dans la suite de ce travail.

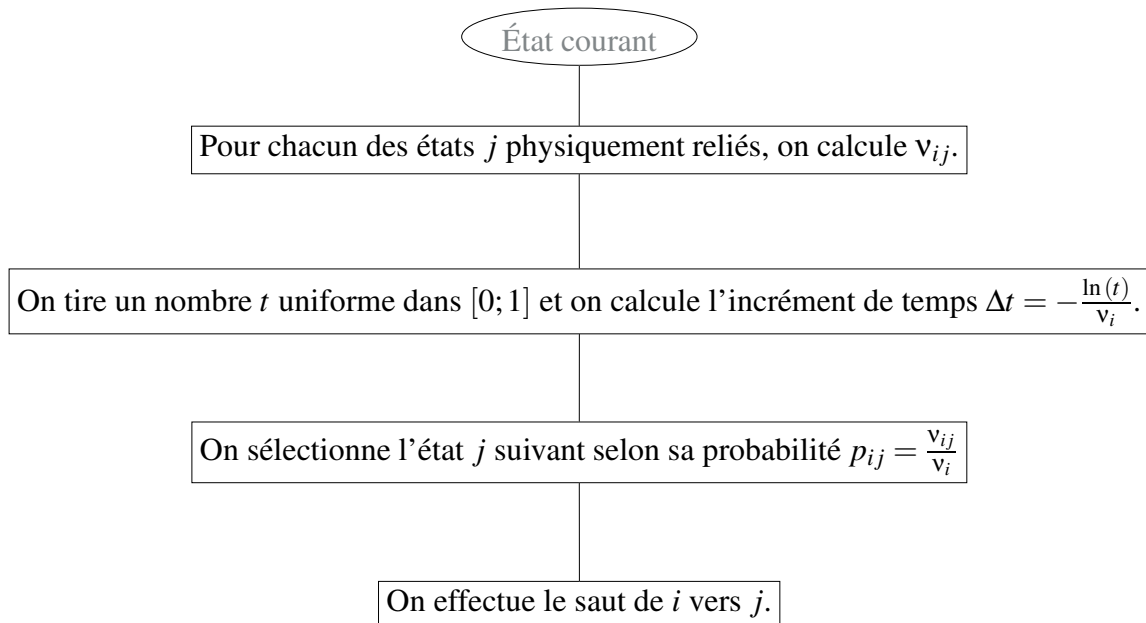


FIG. I.8 – Représentation schématique d'une itération de l'algorithme du temps de résidence.

Nous allons maintenant présenter plusieurs cas particulier que nous avons étudié et où l'algorithme du temps de résidence présente ses limites.

I 2.2) Le piège des bassins d'énergie

Il peut arriver pendant une simulation cinétique, que seul un nombre restreint de configurations soit visité, ces configurations correspondant à une évolution localisée dans une région particulière de la boîte

de simulation. Par exemple, un groupe de cinq lacunes dans du silicium se positionne dans sa géométrie la plus stable pour former, en association avec un silicium, un anneau sur six sites. Ce silicium peut alors librement tourner dans cet anneau avec de faibles barrières d'énergie. Par contre la géométrie en anneau est très stable et les barrières pour changer de forme sont assez élevées. Cette situation est représentée sur la figure I.9. Elle est particulièrement pénalisante dans le cas où on étudie la diffusion puisque la très grande majorité des pas du Monte Carlo cinétique consistera en une rotation du silicium libre à l'intérieur de l'anneau. On n'observera pas suffisamment de diffusion à longue portée pour obtenir une statistique fiable quant à la diffusion.

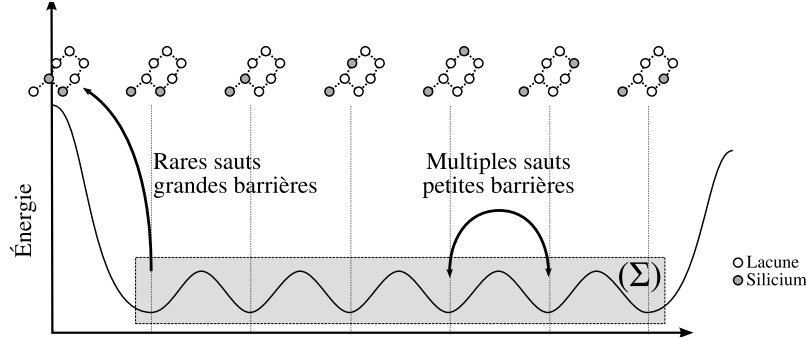


FIG. I.9 – Représentation schématisée du puits d'énergie créé par un groupe de 5 lacunes dans du silicium. Les cercles blancs représentent les lacunes et les cercles gris sont du silicium.

Soit (Σ) , l'ensemble des configurations reliées par de faibles probabilités en regard de celles permettant de sortir de (Σ) . On se place ici dans le cas d'un puits, ce qui signifie que (Σ) est un ensemble fini. L'idée, pour résoudre le problème des multiples aller-retours à l'intérieur de (Σ) , consiste à ne considérer (Σ) que comme une unique configuration, ne laissant ainsi au système que la possibilité de transiter vers des états hors de (Σ) . Il faut néanmoins adapter les probabilités de sortie de façon à conserver l'évolution cinétique du système. La solution suivante a été proposée par Frédéric Lançon [38, 39] et a aussi été exposée dans un article publié par La Magna *et al.* [40].

L'équation d'évolution du système est la suivante :

$$\frac{dn_i}{dt} = - \left(\sum_j \omega_{ij} \right) n_i(t) + \sum_j \omega_{ji} n_j(t) \quad (I.27)$$

où les $n_i(t)$ sont les taux d'occupation de la configuration i à l'instant t et où ω_{ij} représente le taux de passage (indépendant du temps) entre la configuration i et la configuration j . La première somme correspond à une « fuite » des éléments de n_i alors que la seconde traduit « l'apport » des autres configurations. Il existe autant d'équations de ce type que de configurations possibles pour le système. Faisons maintenant la somme membre à membre pour les différentes configurations de (Σ) , on obtient :

$$\frac{dN_{\Sigma}}{dt} = - \sum_{ij} \omega_{ij} n_i(t) + \sum_{ij} \omega_{ji} n_j(t)$$

$N_\Sigma(t)$ représente la somme des $n_i(t)$ propres à (Σ) . Les sommes sont effectuées sur l'ensemble des configurations à l'intérieur de (Σ) (indice i) et sur l'ensemble des configurations extérieures à (Σ) et accessibles à partir de (Σ) (indices j). Les termes d'échange entre les configurations à l'intérieur de (Σ) se sont éliminés deux à deux. On peut réécrire cette équation pour la faire ressembler à l'équation I.27.

$$\frac{dN_\Sigma}{dt} = - \left(\sum_{ij} \omega_{ij} \frac{n_i(t)}{N_\Sigma(t)} \right) N_\Sigma(t) + \sum_j \left(\sum_i \omega_{ji} \right) n_j(t)$$

Ainsi, si l'on considère que les $\omega_{ij} \frac{n_i(t)}{N_\Sigma(t)}$ sont les taux de sortie de (Σ) , alors N_Σ joue le même rôle qu'un n_i quelconque. Il faut toutefois remarquer que dans ce cas les taux dépendent du temps. Pour complètement identifier (Σ) à une configuration, il faut faire disparaître cette dépendance en temps.

Pour cela, une approximation est nécessaire. Puisque le système transite rapidement entre les configurations de (Σ) , et n'en sort que très rarement, on peut légitimement poser qu'au moment de sortir de (Σ) , le système a atteint localement une répartition d'équilibre (c'est-à-dire $\frac{dn_i}{dt} \approx 0$). En d'autres termes, les configurations de (Σ) sont occupées avec des probabilités données par la loi de Boltzmann, d'où :

$$\left. \frac{n_i(t)}{N_\Sigma(t)} \right|_{t=\text{sortie}} \approx \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{n_i(t)}{N_\Sigma(t)} = \frac{e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}{e^{-\frac{E_\Sigma}{k_B T}}} \text{ où } e^{-\frac{E_\Sigma}{k_B T}} = \sum_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}} \quad (\text{I.28})$$

Finalement, l'algorithme du temps de résidence est modifié de la façon suivante :

- Le système est dans une configuration i ;
- On cherche si on peut construire un "puits" autour de cette configuration. Pour cela, on parcourt l'ensemble des configurations accessibles depuis la configuration i et on construit (Σ) en suivant un critère de choix entre petites et grandes barrières ;
- Les mouvements permettant de sortir de la configuration actuelle sont ceux rencontrés qui possèdent une grande barrière. On corrige alors leur probabilité par les termes d'occupation à l'équilibre des configurations du puits ;
- On tire le temps de résidence suivant la loi habituelle puis on effectue le mouvement.

Implémentation par parcours exhaustif

Au niveau de l'implémentation d'un tel algorithme, le deuxième point est assez difficile à faire : il nécessite d'envisager tous les sauts possibles à partir d'une configuration donnée et qui ne font intervenir que des petites barrières. Cette exploration exhaustive nécessite de stocker les configurations rencontrées et de stocker leurs mouvements de sortie. Ceci n'est possible que si le cardinal de (Σ) n'est pas trop grand. Typiquement, ça fonctionne bien pour le problème du groupe de cinq lacunes donné en exemple, mais ne fonctionne pas pour un groupe de 4 lacunes car le nombre de configurations reliées par des petites barrières est trop grand pour son stockage efficace en mémoire.

Nouvel algorithme par construction à la volée

Pour contourner ce problème des puits avec de nombreuses configurations, nous proposons un algorithme de parcours de (Σ) à la volée. On part donc d'un algorithme cinétique de temps de résidence. On se donne un critère permettant de différencier un mouvement dit « petite barrière », d'un mouvement « grande barrière ».

Chaque pas qui est effectué avec une petite barrière, est appelé mouvement stationnaire. Un tableau stocke l'ensemble des sites¹¹ du réseau qui pourraient subir une modification suite à un mouvement petite barrière. On retire, d'autre part, de ce tableau les sites ayant subi une telle modification.

L'ensemble (Σ) a été complètement décrit lorsque le nombre de sites restant à visiter par un mouvement stationnaire arrive à zéro¹². On est bien alors dans le cas qui pose problème : une suite de mouvements reste cantonnée dans une zone de l'espace (on ne visite plus de nouveaux sites) et le temps simulé n'avance pas vite (les barrières franchies ne sont que des petites barrières).

Une fois l'état stationnaire détecté, on se retrouve dans le cas traité par la recherche exhaustive : il faut incrémenter correctement le temps et choisir un mouvement de sortie. Dans l'algorithme de recherche exhaustif, le terme Ω permettant d'augmenter le temps au moment de la sortie de l'état stationnaire, s'écrit :

$$\Omega = \sum_{ij} \omega_{ij} \left. \frac{n_i(t)}{N_{\Sigma}(t)} \right|_{t=\text{sortie}} \quad (\text{I.29})$$

où i correspond à l'ensemble des configurations à l'intérieur de (Σ) et j indice l'ensemble des configurations de sortie de (Σ) . On peut voir la fraction $\frac{n_i(t)}{N_{\Sigma}(t)}$ comme la probabilité de trouver la configuration i dans (Σ) . Ainsi, on peut aussi obtenir Ω à la volée, au bout de N pas stationnaires, en construisant la quantité A comme somme de taux de sortie bien choisis :

$$A = \sum_{\alpha=1}^N \sum_j \omega_{\alpha j}^{\text{grande barrière}} \tau_{\alpha} \quad (\text{I.30})$$

où τ_{α} est le temps écoulé pendant le pas α et $\omega_{\alpha j}^{\text{grande barrière}}$ le taux de sortie de la configuration α vers une configuration j avec une grande barrière. On peut analytiquement transformer la somme sur α (*i.e.* sur les configurations rencontrées pendant la simulation) en somme sur i (correspondant à l'ensemble des configurations de (Σ)) en regroupant les termes de chaque configuration :

$$A = \sum_{ij} \left(\omega_{ij}^{\text{grande barrière}} \sum_{k/\alpha_k=i} \tau_{\alpha_k} \right) \quad (\text{I.31})$$

On obtient alors Ω en divisant A par le temps total simulé pendant les N pas effectués.

$$\Omega = \frac{A}{\sum_{\alpha} \tau_{\alpha}} = \sum_{ij} \omega_{ij}^{\text{grande barrière}} \frac{\sum_{k/\alpha_k=i} \tau_{\alpha_k}}{\sum_{\alpha} \tau_{\alpha}} \quad (\text{I.32})$$

¹¹Il est important de noter que l'on ne stocke pas ici les configurations rencontrées, car c'est ce qui crée le problème de mémoire de l'exploration exhaustive, on ne stocke ici que les sites qui subissent une modification lors d'un mouvement.

¹²Ce tableau est aussi remis à zéro par un mouvement grande barrière bien que cela ne signifie pas qu'un état stationnaire est atteint.

Ceci correspond à sommer l'ensemble des fréquences de saut grandes-barrières pour chaque mouvement stationnaire multiplié par le temps requis par ce mouvement puis à diviser par le temps total passé à rechercher l'état stationnaire.

À ce stade, il est donc possible de détecter facilement un état stationnaire et d'obtenir le terme permettant l'incrémement du temps. Il reste alors à choisir un mouvement de sortie de (Σ) respectant les probabilités $\omega_{ij} \frac{n_i(t)}{N_\Sigma(t)}$. Pour cela, on effectue des pas de Metropolis cinétique (sans incrémenter le temps) jusqu'à sortir de (Σ) . Ces pas sont un peu particuliers : en effet, on ne place dans la liste des mouvements possibles depuis la configuration courante que les mouvements de sortie accessibles depuis cette configuration et on choisit comme majorant des v_{ij} (cf. page 39) le majorant de l'ensemble des mouvements de sortie de l'état i . Si le tirage d'un nombre aléatoire n'amène pas à sortir à partir de la configuration courante, on se déplace dans une autre configuration de (Σ) (en respectant les probabilités de mouvement) et on essaie de sortir. Le choix du taux maximum de l'état i comme majorant, assure qu'il existe un mouvement de sortie avec une probabilité de 1 et accélère ainsi la sortie de l'état stationnaire.

Cet algorithme a été implémenté et utilisé pour obtenir des valeurs de diffusion d'agrégats lacunaires, impossible à obtenir par l'algorithme de temps de résidence classique.

Limitations

Aucun des deux algorithmes, exhaustif ou « à la volée », n'apporte de solution au problème des puits d'énergie si la barrière pour sortir du puits est constituée de multiples sauts petites barrières faisant progressivement monter l'énergie (cf. figure I.10). Ce problème est par exemple illustré par le piégeage d'une lacune dans une couche de germanium dans du silicium. Il est possible de simuler la diffusion de la lacune dans le germanium, mais la diffusion dans le silicium ne restera constituée que de phénomènes très rares.

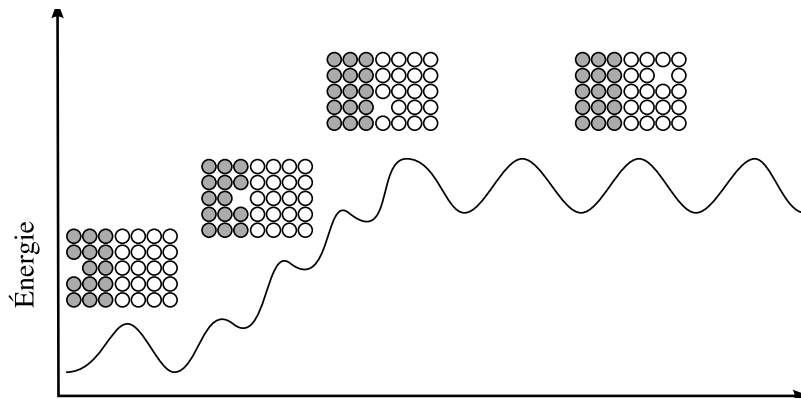


FIG. I.10 – Représentation schématique d'un puits d'énergie dont les parois sont constituées d'un ensemble de petites barrières. Ce type de puits pose problème à l'algorithme exhaustif aussi bien qu'à l'algorithme « à la volée ».

Ce problème reste un problème ouvert.

I 2.3) Différentes façons de calculer les variations d'énergie

Nous venons de détailler les algorithmes permettant de simuler l'évolution temporelle de systèmes avec un grand nombre de particules. Ces outils Monte Carlo reposent sur l'hypothèse de pouvoir calculer rapidement l'énergie d'une configuration donnée. Ces configurations sont toujours des configurations particulières, représentant des minima locaux ou des points cols.

Pour cela, on écrit que l'énergie totale est une fonction de la nature chimique des voisinages plus ou moins étendus de chaque atome du système. Le choix des voisinages utilisés est appelé par la suite *modèle énergétique*. Nous en avons proposé plusieurs types selon le système étudié :

- un modèle où l'énergie s'écrit comme la somme d'énergies associées aux liaisons. Dans un système avec deux types d'atomes, par exemple, il y a trois types de liaisons : $A-A$, $B-B$ et $A-B$. On a alors :

$$E = N_{A-A}E_{A-A} + N_{A-B}E_{A-B} + N_{B-B}E_{B-B} \quad (\text{I.33})$$

où N_α est le nombre de liaisons de type α dans la boîte considérée. L'hypothèse principale de ce modèle est que l'environnement de la paire n'a pas d'influence sur son énergie. Ceci est valable uniquement dans les solides dont l'effet de taille est réduit, comme les alliages SiGe (sans défauts).

- un modèle où l'énergie est une somme d'énergies par atome corrigées de l'environnement des premiers voisins :

$$E = \sum (E_{\text{atomique}} + E_{\text{1ers voisins}}) \quad (\text{I.34})$$

Dans le réseau diamant, les formes géométriques constituées par un atome et ses premiers voisins sont des tétraèdres réguliers. On associe une énergie à chacun de ces tétraèdres, pour un système constitué de trois espèces différentes, le nombre de tétraèdres différents (et donc de paramètres pour le modèle) est de 45.

- un modèle imitant celui des tétraèdres mais pour les liaisons : on écrit l'énergie totale comme une somme d'énergies de liaisons corrigées par leur environnement proche.

$$E = \sum (E_{\text{liaison}} + E_{\text{environnement}}) \quad (\text{I.35})$$

Chaque paramètre de ce modèle est ainsi indexé par la connaissance de la nature des deux atomes à l'extrémité de la liaison observée et des 6 atomes qui les entourent. Pour un système ternaire sur le réseau diamant, le nombre de paramètres est alors de 141.

- un dernier modèle essayant de prendre en compte certaines spécificités du réseau diamant : le fait que les plus petits chemins fermés sont des hexagones. C'est une extension du modèle de tétraèdres où les écarts restant entre le modèle et les calculs servant de références sont projetés sur un découpage de la boîte en hexagones :

$$E = \sum E_{\text{tétraèdre}} + \sum E_{\text{hexagone}} \quad (\text{I.36})$$

Pour un système ternaire, le nombre d'hexagones à calculer est de 96.

Le calcul des paramètres est réalisé à chaque fois en effectuant une minimisation aux moindres carrés par rapport à un ensemble de calculs *ab initio* qui constitue une base de données. Le choix du modèle énergétique est donc limité par la possibilité de constituer cette base de données. Le modèle de tétraèdres est ainsi le seul réellement accessible aux vues du nombre de calculs *ab initio* nécessaires. Il permet toutefois d'obtenir des résultats corrects.

Les autres modèles ont été testés à partir d'une base *ab initio* obtenue avec des paramètres de convergence très restrictifs. Le modèle de liaisons s'avère être insuffisant pour décrire un système avec des lacunes. Au contraire, les modèles étendus (liaisons et environnement ou tétraèdres et hexagones) donnent de bons résultats mais à peine meilleurs que ceux obtenus avec le modèle tétraédrique, ce qui conforte le choix de ce dernier.

II

DÉFAUTS PONCTUELS DANS SI, GE ET SiGe

Sommaire

II 1 Défauts lacunaires	50
II 1.1) Quelques informations sur ces défauts	50
II 1.2) Étude numérique de la lacune simple dans Si, Ge et SiGe	52
II 1.3) Agrégation dans le silicium	57
II 1.4) Conclusions	60
II 2 Défauts interstitiels	61
II 2.1) Quelques informations sur ces défauts	61
II 2.2) Étude numérique des interstitiels dans SiGe, comparaison avec Si	64
II 2.3) Conclusions	70
II 3 Défaut tétracoordonné	73
II 3.1) Quelques informations sur ce défaut	73
II 3.2) Étude <i>ab initio</i>	74
II 4 Conclusion	75

Avant de commencer une étude dynamique de la diffusion dans Si ou SiGe, nous allons nous intéresser aux défauts dans leur état d'équilibre. En effet, ce sont les défauts qui sont à la base de la diffusion, soit en tant que médiateurs de celle-ci, comme c'est le cas des défauts lacunaires et des défauts interstitiels ; soit en tant qu'états intermédiaires de la diffusion comme c'est le cas pour les défauts intrinsèques¹.

Ce chapitre se découpe en trois parties :
– les défauts lacunaires ;

¹défaut intrinsèque : défaut sans ajout ou manque d'atome dans le cristal, il correspond à une réorganisation locale de certains atomes.

- les défauts interstitiels ;
- les défauts intrinsèques.

Chaque partie sera l'occasion d'une étude *ab initio* approfondie de l'énergie de formation et de la géométrie de ces différents défauts.

II 1 Défauts lacunaires

II 1.1) Quelques informations sur ces défauts

Un défaut lacunaire est un défaut ponctuel dans un cristal correspondant à l'absence d'un atome sur un site du réseau. Ce défaut peut être créé selon deux classes de mécanismes : seul, on parle de *mécanisme de Schottky* ; en combinaison avec un interstitiel, on parle de *mécanisme de Frenkel*. Le premier type de mécanisme, celui de Schottky, a majoritairement lieu au voisinage d'une surface ou proche de défauts étendus comme les dislocations. Le second type, dit de Frenkel, peut avoir lieu dans le massif. Il correspond à une génération de défauts dans une zone qui n'en possédait pas, généralement provoquée par une irradiation. Dans différents types de matériaux, et en particulier dans les semi-conducteurs, les lacunes peuvent avoir un état de charge, neutre, positif, négatif, doublement négatif... Dans la suite de ce travail, nous ne nous intéressons qu'aux seules lacunes neutres. En effet, l'effet de charge est dû à l'introduction d'un dopant, or nous ne nous intéresserons qu'à des matériaux de la même colonne que le silicium dans la classification périodique.

Expérimentalement, les lacunes peuvent être mises en évidence, souvent indirectement, parfois directement, de différentes façons :

- Watkins et Corbett [2, 41] ont utilisé dans les années 1960 la résonance paramagnétique des électrons pour caractériser un complexe identifié comme une paire phosphore-lacune dans le silicium, donnant une mesure indirecte de l'énergie de formation de la lacune dans ce matériau.
- Des marqueurs métalliques tels que l'or sont piégés par les petites cavités formées par l'aggrégation de plusieurs lacunes, comme l'ont montré Venezia *et al.* [42]. Ceci permet ensuite une visualisation directe au MET².
- La spectroscopie d'annihilation de positrons (SAP) permet la détection de défauts dans une gamme de concentration de 10^{15} cm^{-3} à 10^{19} cm^{-3} . Une revue récente est proposée par Knights et Coleman [43] quant à l'utilisation de cette technique.

D'autres méthodes, classiques dans les métaux, sont inadaptées dans le cas du silicium. Par exemple, les mesures par dilatométrie sont inefficaces à cause de la trop faible concentration en lacunes et d'une variation de volume trop petite. En règle générale, ce problème de faible concentration en lacunes dans le silicium rend difficile les mesures. Pour illustrer ceci, il suffit de voir que les mesures par positrons (SAP) ne permettent la détection qu'à partir de 10^{-8} lacunes par site environ, alors que la concentration d'équilibre thermique à 1000K est d'environ 10^{-15} lacunes par site.

À la suite de plusieurs expériences, différentes équipes ont proposé des valeurs pour l'énergie de formation du défaut lacunaire aussi bien dans le silicium que dans le germanium. Ces résultats sont

²MET : Microscope Électronique en Transmission

rassemblés dans le tableau II.1. Il convient toutefois de garder à l'esprit que ces mesures sont toutes indirectes.

	Si	Ge
Logan [1] en 1956		$\simeq 2\text{eV}$
Watkins <i>et al.</i> [2] en 1964	$3,6 \pm 0,5\text{eV}$	
Lannoo <i>et al.</i> [44] en 1981		$1,7 - 2,7\text{eV}$
Van Vechten [45] en 1986	$2,4 \pm 0,2\text{eV}$	
Dannefaer <i>et al.</i> [46] en 1986	$3,6 \pm 0,2\text{eV}$	

TAB. II.1 – Mesures expérimentales de l'énergie de formation d'un défaut lacunaire dans le silicium ou dans le germanium.

Enfin, dans les matériaux dont le réseau cristallin correspond à celui du diamant, une lacune se trouve majoritairement dans deux états de symétrie :

- un état $\bar{4}3m$ (ou T_d en suivant la notation de Schoenflies [47]) dans lequel les premiers voisins sont uniformément déplacés soit vers la cavité, soit repoussés par celle-ci (cf. figure II.1-a).
- un second état $\bar{4}2m$ (ou D_{2d}) dans lequel les premiers voisins s'attirent deux à deux (cf. figure II.1-b), formant un complexe de moindre symétrie.

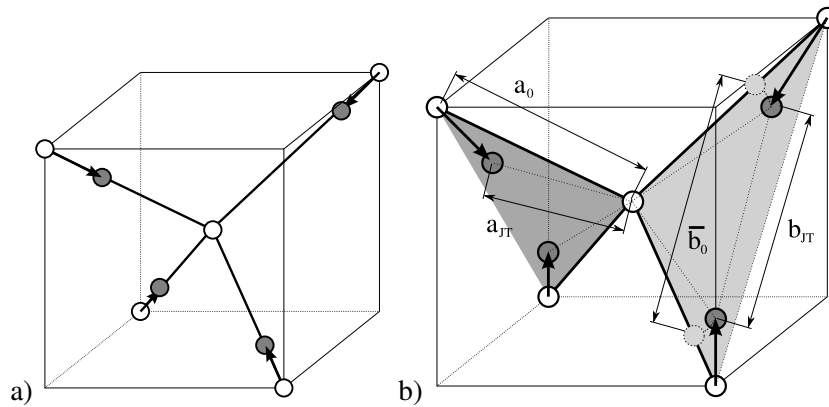


FIG. II.1 – Représentation des deux états de symétrie de la lacune dans le silicium : a) T_d et b) D_{2d} .

On parle d'effet Jahn-Teller lorsque le passage de l'état de haute symétrie à celui de plus basse symétrie est accompagné d'une diminution de l'énergie du défaut par une levée de dégénérescence de certains niveaux électroniques. C'est le cas dans le silicium mais aussi, dans une moindre mesure, dans le germanium comme nous le verrons un peu plus loin.

Nous utiliserons deux paramètres pour quantifier la déformation due à la lacune (cf. figure II.1) :

- α , décrit la déformation radiale par rapport à la position de la lacune : $\alpha = \frac{a_{JT}}{a_0} - 1$. Il est négatif dans le cas d'une contraction, -50% correspondrait à une diminution de moitié de la distance lacune-premiers voisins.

- β , quantifie l'effet Jahn-Teller en décrivant la déformation du tétraèdre formé par les quatre premiers voisins d'une lacune : $\beta = \frac{b_{JT}}{b_0} - 1$ (où b_0 est la distance entre seconds voisins pour un système à symétrie T_d ayant une distance premiers voisins définie par a_{JT}). Dans le cas du silicium ou du germanium, la symétrie passe de T_d à D_{2d} , ce qui correspond à une déformation deux à deux des sommets. β permet de quantifier cette déformation. Il est négatif dans le cas d'une contraction deux à deux.

II 1.2) Étude numérique de la lacune simple dans Si, Ge et SiGe

L'énergie de formation ou l'effet Jahn-Teller ont beaucoup été étudiés dans le silicium par des méthodes numériques, en particulier *ab initio*. Un point très important de ces calculs concerne le problème de convergence, d'une part au niveau de la taille de la super-cellule (pour éviter de compter une interaction entre lacunes répliquées par la périodicité des super-cellules, cf. chapitre I 1.1)) et d'autre part au niveau du maillage de la zone de Brillouin.

Énergie de formation élevée dans Si et dans Ge

Plusieurs travaux [48, 49, 50, 51, 52, 53, 54] ont déjà étudié les problèmes de convergence dans le silicium dans le cadre de la LDA. Cependant, comme le montre la dispersion des points sur la figure II.2, il n'est pas aisé de tirer de conclusions quant à la valeur de E_f . Cette dispersion est due en partie à la nécessité de prendre des valeurs d'énergie de coupure assez basses pour limiter le temps de calcul. L'amélioration des capacités numériques des ordinateurs, permet aujourd'hui, tout en prenant une valeur d'énergie de coupure assez élevée ($\simeq 340\text{eV}$ pour le silicium et $\simeq 400\text{eV}$ pour le germanium), d'explorer une large gamme de paramètres de convergence au niveau de la taille de la boîte ou de l'intégration de la zone de Brillouin.

Nous avons réalisé une étude pour Si et Ge de systèmes dont la taille de la boîte et le maillage de la zone de Brillouin varient. Les paramètres vont de $64-\Gamma$ à $64-4 \times 4 \times 4$ et de $216-\Gamma$ à $216-2 \times 2 \times 2$. Les valeurs obtenues sont résumées dans le tableau II.2 et les figures II.2 et II.3 permettent de comparer celles-ci avec celles de travaux antérieurs.

E_f dans Si	64 sites	216 sites	512 sites	E_f dans Ge	64 sites	216 sites
Γ		3,52eV	3,68eV	Γ	1,03eV	2,08eV
$2 \times 2 \times 2$	3,56eV	3,81eV		$2 \times 2 \times 2$	2,49eV	2,71eV
$3 \times 3 \times 3$	3,70eV	3,82eV ^a		$3 \times 3 \times 3$	2,75eV	
$4 \times 4 \times 4$	3,70eV			$4 \times 4 \times 4$	2,77eV	

TAB. II.2 – Valeurs d'énergie de formation de la lacune dans le silicium ou le germanium en fonction de la taille de la super-cellule et du maillage de la zone de Brillouin pour l'intégration en points k . Le calcul noté ^a a été effectué sans relaxation de la géométrie (il garde celle de $216-2 \times 2 \times 2$).

Nos résultats pour Si et Ge permettent de tirer les conclusions suivantes :

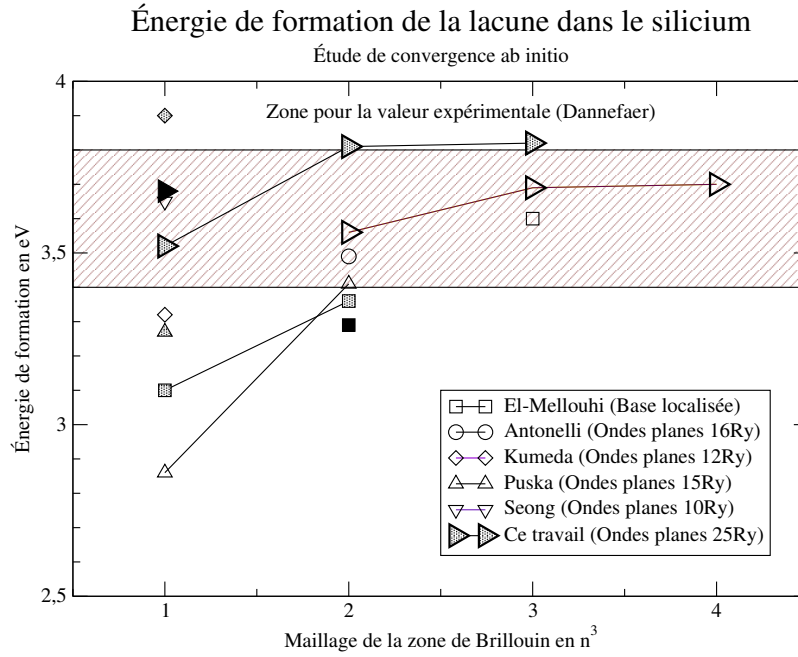


FIG. II.2 – Valeurs d'énergies de formation pour la lacune dans le silicium obtenues par *ab initio* dans un formalisme DFT-LDA. Les valeurs issues de la littérature sont comparées avec nos résultats. Les auteurs cités correspondent aux références suivantes : El-Mellouhi [48], Antonelli [49], Kumeda [50], Puska [51, 52] et Seong [53]. Les symboles vides font référence à un calcul dans une boîte contenant 63 atomes, les symboles tramés à un calcul avec 215 atomes et les symboles pleins à des calculs avec 511 atomes.

- La convergence de l'énergie de formation est très lente, aussi bien dans Si que dans Ge : il faut un produit (taille de la boîte \times maillage en points k) au moins égal à six³ pour obtenir une énergie de formation convergée.
- L'énergie de formation d'une lacune isolée dans Si et celle dans Ge sont assez différentes, bien qu'élevées dans les deux cas, en comparaison avec d'autres matériaux comme les métaux usuels. Par exemple, pour l'argent, $E_f = 1,10\text{eV}$ ou pour le nickel, $E_f = 1,80\text{eV}$ (cf. Landolt-Börnstein [55]).
- Le champ élastique est important dans le silicium : non seulement il faut une bonne intégration en points k mais il faut aussi une boîte assez grande pour éviter les interactions entre les lacunes répliquées lors du calcul. Au contraire, le champ élastique est faible dans le germanium, seule la bonne intégration en points k est importante.
- Grâce à deux intégrations équivalentes de la zone de Brillouin (par exemple $512\text{-}\Gamma$ et $64\text{-}2 \times 2 \times 2$), on peut estimer l'énergie d'interaction élastique à longue portée. Dans le silicium, cette interaction est attractive (car l'énergie de formation à 64 sites est plus basse que celle à 216 sites). Elle vaut

³C'est-à-dire $64\text{-}3 \times 3 \times 3$ ou $216\text{-}2 \times 2 \times 2$. En effet, 216 sites correspondent à une reproduction triple de la maille élémentaire dans les trois directions de l'espace : $216 = 8 \times 3^3$, d'où une zone de Brillouin d'abord divisée par 3 pour la taille de la boîte, puis divisée par 2 par le maillage en points k , ce qui donne le facteur 6 annoncé.

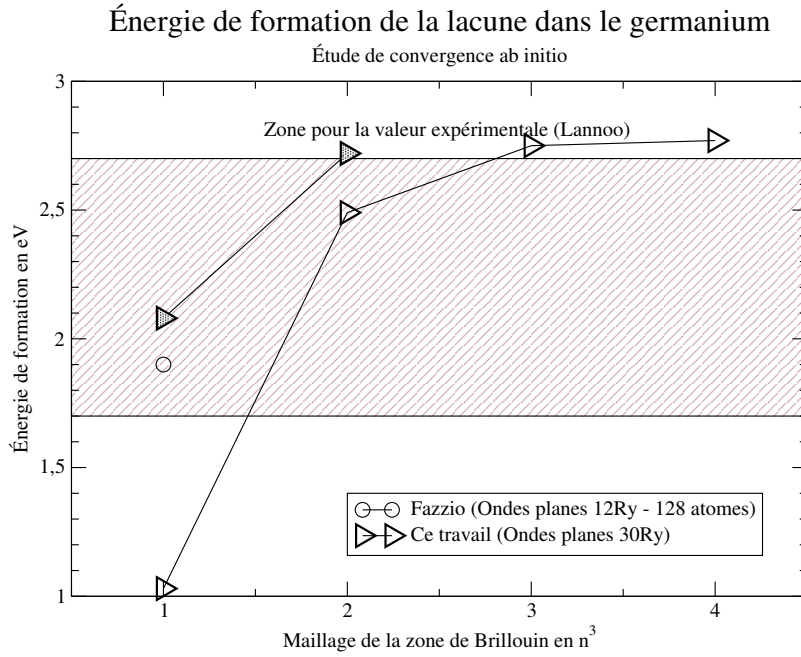


FIG. II.3 – Valeurs d'énergies de formation pour la lacune dans le germanium obtenues par *ab initio* dans un formalisme DFT-LDA. La référence citée correspond au travail de Fazio [54]. Les symboles vides font référence à un calcul dans une boîte contenant 63 atomes et les symboles tramés à un calcul avec 215 atomes.

0,12eV entre une lacune dans 63 silicium et une lacune dans 511 silicium et 0,11eV entre un calcul dans $64-3 \times 3 \times 3$ et $216-2 \times 2 \times 2$. Dans le germanium cette interaction est très faible, elle vaut 0,04eV entre un calcul dans $64-3 \times 3 \times 3$ et $216-2 \times 2 \times 2$, soit trois fois moins que dans le silicium.

Nos résultats montrent des énergies de formation dans le silicium et le germanium autour de la limite supérieure des valeurs expérimentales. On peut imputer ceci au fait que les calculs ont été effectués sur le paramètre de maille expérimental (respectivement 5.4298Å et 5.6580Å pour le silicium et le germanium) et non au niveau du paramètre obtenu en LDA (respectivement 5.391Å et 5.584Å). Les systèmes calculés sont donc légèrement en tension, ce qui augmente l'énergie de formation des lacunes de quelques dixième d'électrons-volts (cf. l'article de conférence de Diebel *et al.* [56]).

Effet Jahn-Teller important dans Si, faible dans Ge

Pour l'ensemble des systèmes calculés précédemment, nous avons mesuré les amplitudes géométriques α et β (cf. figure II.1) de l'effet Jahn-Teller (cf. tableau II.3).

Dans les deux matériaux, Si et Ge, la lacune entraîne une contraction notable de $\simeq 12\%$ des quatre premiers voisins. La géométrie autour de la lacune dans le silicium présente une diminution de la

Jahn-Teller dans Si	α	β	Jahn-Teller dans Ge	α	β
64-2 × 2 × 2	-6,7%	0	64-2 × 2 × 2	-12,2%	0
64-3 × 3 × 3	-6,5%	0	64-3 × 3 × 3	-11,7%	0
64-4 × 4 × 4	-6,5%	0	64-4 × 4 × 4	-11,7%	0
216- Γ	-12,3%	-9,3%	216- Γ	-13,1%	-0,6%
216-2 × 2 × 2	-12,3%	-9,3%			
512- Γ	-12,9%	-9,6%			

TAB. II.3 – Mesure de l'effet Jahn-Teller dans le silicium et le germanium. La géométrie dans Si est convergée à partir d'un calcul dans une boîte de 216 sites avec le point Γ . L'effet Jahn-Teller est inexistant dans des boîtes plus petite (paramètre β nul). La géométrie dans le germanium est correcte dès les boîtes de 64 sites.

symétrie de T_d à D_{2d} avec une forte attirance des premiers voisins deux à deux : $\simeq 9\%$ de contraction. De plus, cet effet n'est observé que pour des boîtes avec au moins 216 sites comme l'avait déjà montré Probert *et al.* [57], confirmant la lente convergence des calculs *ab initio* en présence d'une lacune dans Si. Dans le germanium, il n'y a pas ou très peu d'effet Jahn-Teller et la géométrie est convergée avec une bonne précision dès les boîtes de 64 sites. Dans les deux cas, la géométrie du système n'est pas significativement affectée par l'augmentation du nombre de points k comme l'ont montré Zywiets *et al.* [58] dans le silicium et le carbone.

À retenir II.1 Dans la suite de ce travail, nous utiliserons les résultats des calculs dans des boîtes de 216 sites avec le seul point Γ dès que des lacunes seront en jeu dans des boîtes majoritairement en silicium. Ces paramètres permettent de correctement obtenir la géométrie des systèmes lacunaires dans ces matériaux.

L'utilisation d'un maillage $2 \times 2 \times 2$ et de 216 sites pour le silicium n'est nécessaire que pour obtenir des énergies de formation.

Affinité de la lacune et du germanium dans du silicium

Lorsque l'on place du germanium dans une maille de silicium au voisinage d'une lacune, l'énergie de formation de la lacune est abaissée, comme le montrent les valeurs du tableau II.4. Avec seulement quatre voisins en germanium, E_f passe de 3,52eV dans le silicium pur à 2,95eV, soit une diminution de presque 0,6eV. Ainsi dans un alliage de SiGe, les atomes de germanium agissent comme des pièges pour les lacunes. Cette affirmation est en accord avec les résultats expérimentaux de Mesli *et al.* [59].

On se trouve ici dans le cas d'un matériau mixte Si et Ge et les amplitudes géométriques α et β de l'effet Jahn-Teller doivent être indicées par la nature chimique des voisins X ou Y de la lacune :

- α_X correspond à la variation radiale de la position de l'atome X premier voisin de la lacune ;
- β_{XY} correspond à la variation de position deux à deux des atomes de l'espèce X et de l'espèce Y.

Le calcul du paramètre α pour le germanium a été fait en prenant comme longueur de référence la longueur de liaison dans le germanium pur et non celle du silicium, bien que les calculs aient été fait avec des boîtes dont la taille correspond au paramètre de maille du silicium. Ceci permet de voir si l'environnement de la lacune se comporte ou non comme dans du germanium relaxé.

Les résultats des mesures de α et β , présentés dans le tableau II.4 permettent de distinguer deux phénomènes :

- D'une part, la contraction radiale, mesurée par α_{Ge} , diminue avec le nombre de voisins en germanium. Ainsi, plus les germaniums sont nombreux autour de la lacune, plus l'environnement est ressenti comme celui du germanium relaxé au niveau des variations radiales de position. De plus, cette transition vers un environnement pur germanium est continu et rapide : quatre voisins suffisent à faire passer α_{Ge} de -17% à -15% alors que la valeur dans le germanium relaxé est de -13% .
- D'autre part, l'existence de la symétrie D_{2d} comme état d'équilibre reste valable dans les différents cas testés. L'amplitude géométrique de l'effet Jahn-Teller existe encore avec les quatre premiers voisins en germanium et sa valeur reste assez proche de celle obtenue dans le silicium pur. Ceci soulève différentes interrogations : à partir de quand l'effet Jahn-Teller disparaît-il lorsqu'on rajoute du germanium autour d'une lacune dans du silicium ? La contrainte sur le paramètre de maille du silicium est-il un facteur limitant la disparition du phénomène ? La transition entre symétrie D_{2d} dans le silicium et presque T_d dans le germanium est-elle continue ou brutale avec l'augmentation locale de la concentration en germanium ? Ces différentes questions ne seront pas traitées ici car elles n'influencent pas au premier ordre la diffusion lacunaire dans Si et SiGe. Elles constituent néanmoins un approfondissement intéressant de ce travail.

	Si pur	Si + 1 Ge	Si + 2 Ge
E_f	3,52eV	3,39eV	3,23eV
Jahn-Teller	$\alpha_{Si} = -12\%$ $\beta_{SiSi} = -9\%$	$\alpha_{Si} = -12\%$ $\alpha_{Ge} = -17\%$ $\beta_{SiSi} = -10\%$ $\beta_{SiGe} = -6\%$	$\alpha_{Si} = -10\%$ $\alpha_{Ge} = -16\%$ $\beta_{SiSi} = 9\%$ $\beta_{SiGe} = -7\%$ $\beta_{GeGe} = 8\%$
	Si + 3 Ge	Si + 4 Ge	Ge pur
E_f	3,09eV	2,95eV	2,08eV
Jahn-Teller	$\alpha_{Si} = -10\%$ $\alpha_{Ge} = -16\%$ $\beta_{SiGe} = -9\%$ $\beta_{GeGe} = -7\%$	$\alpha_{Ge} = -15\%$ $\beta_{GeGe} = -7\%$	$\alpha_{Ge} = -13\%$ $\beta_{GeGe} < -1\%$

TAB. II.4 – Évolution de l'énergie de formation de la lacune dans un cristal de silicium en fonction de son nombre de voisins de germanium. La valeur dans le germanium pur (calculée avec son paramètre de maille expérimental avec $E_c = 400\text{eV}$) est rappelée à titre de comparaison. Les variations de la géométrie dans le germanium sont calculées par rapport à une longueur de liaisons dans le silicium. Les calculs ont été fait en DFT-LDA dans une boîte de 216 sites au point Γ avec $E_c = 340\text{eV}$.

Dans le cas lacune + 1Ge, les états avec ou sans effet Jahn-Teller sont des points singuliers, ce qui permet de quantifier l'énergie gagnée grâce à la relaxation de Jahn-Teller. Calculée dans une boîte de 216 sites avec le point Γ , l'énergie gagnée est de 0,17eV.

Dans ce même cas (lacune + 1Ge), la localisation des fonctions d'ondes par représentation des centres des fonctions de Wannier (cf. page 30) permet d'affirmer que l'effet Jahn-Teller est d'origine électronique. Les quatre atomes voisins de la lacune, se trouvant avec une liaison pendante, cherchent à appairer leur électron. Dans le cas le plus symétrique (T_d), l'appariement se fait entre les trois électrons des siliciums premiers voisins de la lacune d'une part et le germanium retient proche de lui son électron non apparié d'autre part (cf. figure II.4-a). Dans le cas de la symétrie D_{2d} , le germanium joue le même rôle que dans le silicium massif et les électrons des atomes premiers voisins s'apparient deux à deux, comme représenté sur la figure II.4-b.

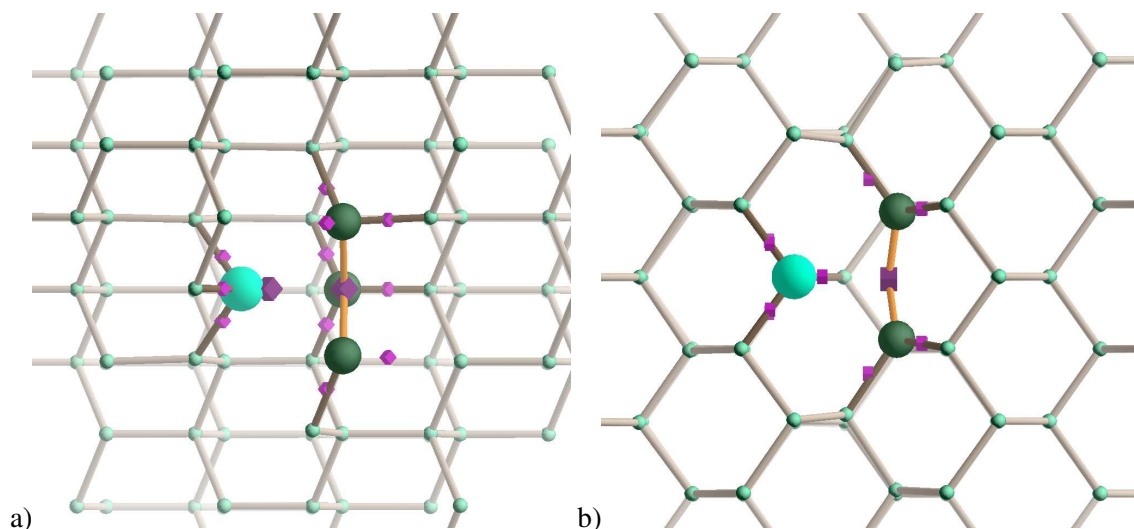


FIG. II.4 – Représentation de la position des centres des fonctions de Wannier, illustrant l'effet électronique de la relaxation de Jahn-Teller pour la paire lacune-germanium dans le silicium. Seules les centres des fonctions de Wannier des premiers voisins de la lacune sont représentés (cubes sombres). Dans la partie (a) de la figure, la symétrie est T_d , les deux centres de fonctions de Wannier proches de la lacune sont séparés entre les trois siliciums voisins et le germanium. Les lignes oranges entre les trois siliciums premiers voisins et leur centre de fonctions de Wannier commun ne sont tracées que pour aider la visualisation de la position de ce centre de Wannier. Dans la partie (b), de symétrie D_{2d} , les deux centres sont partagés par les premiers voisins deux à deux (un dans le plan de la figure, l'autre dans un plan perpendiculaire).

II 1.3) Agrégation dans le silicium

Après avoir vu en détails l'état d'une lacune, nous allons nous intéresser à des ensembles de plusieurs lacunes. En effet, dès 1965, Watkins *et al.* [41] proposaient d'associer des spectres de résonance paramagnétique particuliers aux états de charge de deux lacunes groupées (appelé par la suite bi-lacune). Plus récemment (1998 et 2001), des observations (cf. les travaux de Venezia *et al.* [42, 60]) à l'aide

de traceurs d'or ont mis en évidence de petites cavités de 15Å de diamètre dans du silicium à forte concentration en défauts. Parallèlement à ces travaux expérimentaux, il a été montré numériquement, qu'un état groupé d'un ensemble de lacunes est toujours plus favorable qu'un état où les lacunes sont séparées.

L'étude numérique des agrégats de lacunes a majoritairement été faite jusqu'à présent à l'aide des liaisons fortes dont on peut citer les articles suivants : Staab *et al.* [61], Akiyama *et al.* [62], Bongiorno *et al.* [63] ou encore Chakravarthi *et al.* [64]. Il existe aussi une étude *ab initio* utilisant le formalisme d'Hartree-Fock, publiée par Estreicher *et al.* [65] en 1997. Ces études montrent en particulier (Bongiorno *et al.* [63]) que la croissance de petits amas de lacunes se fait en maximisant le nombre d'hexagones formés jusqu'à une taille d'agrégats de 24 lacunes, ensuite la croissance se fait en favorisant les géométries de type sphérique.

Nous avons étudié par *ab initio* des agrégats de petites tailles ($n < 11$). Les calculs ont été faits en DFT-LDA dans des boîtes de 216 sites au point Γ et avec $E_c = 340\text{eV}$. Nous avons aussi testé les résultats donnés par deux potentiels empiriques : le potentiel de Bazant et celui de Tersoff dans sa troisième version (cf. page 36). Nous comparons ici les différentes méthodes afin de déterminer lesquelles sont appropriées à l'étude de la diffusion lacunaire.

Les énergies de formation obtenues avec les différentes méthodes suivent une même évolution (cf. figure II.5). Toutes les tailles d'agrégats sont stables par rapport à des lacunes dispersées puisque la courbe d'énergie de formation reste sous la droite passant par l'origine et le point correspondant à une lacune.

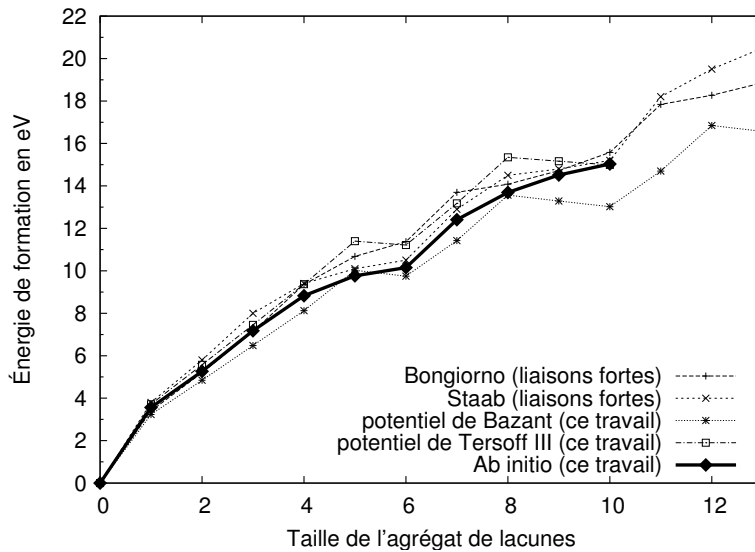


FIG. II.5 – Comparaisons des énergies de formation d'agrégats de lacunes entre différentes méthodes numériques. Les résultats de Bongiorno sont tirés de son article ref. [63] et ceux de Staab viennent de l'article ref. [61].

L'étude d'une telle courbe n'est cependant pas aisée et il est préférable de lui substituer une courbe d'énergie de dissociation, correspondant à l'énergie qu'il faut fournir pour éjecter une lacune d'un amas de taille n : $E_D(n) = E_f(n-1) + E_f(1) - E_f(n)$. Une telle définition permet de parler de stabilité relative pour chaque agrégat : ainsi un agrégat de taille n dont $E_D(n) > E_D(n+1)$ et $E_D(n) > E_D(n-1)$ sera un agrégat particulièrement stable, les agrégats de taille $n-1$ et $n+1$ captant ou se séparant facilement d'une lacune pour obtenir une taille n .

Quand on compare les résultats *ab initio* aux résultats des potentiels empiriques (cf. figure II.6-a)), on observe que la stabilité relative des agrégats n'est plus en accord dès $n = 5$. Ceci écarte donc les potentiels pour le calcul de la diffusion des lacunes dans le silicium en présence d'agrégats puisque les quantités relatives de populations d'agrégats de taille n ne sont pas correctement reproduites.

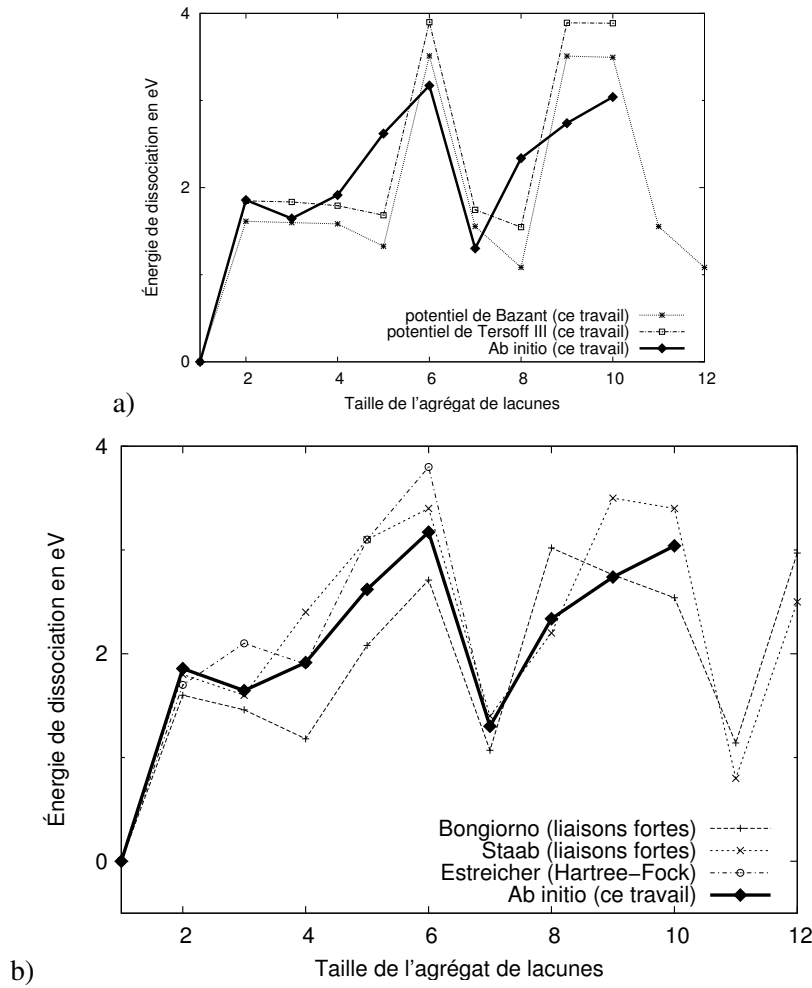


FIG. II.6 – Comparaisons des énergies de dissociation d'agrégats de lacunes entre différentes méthodes numériques. Les résultats de Bongiorno sont tirés de son article ref. [63], ceux de Staab viennent de l'article ref. [61] et ceux d'Estreicher de l'article [65].

Si l'on compare maintenant les résultats *ab initio* aux résultats des calculs en liaisons fortes (cf. figure II.6-b)), on constate que l'accord qualitatif est bon jusqu'à 7 lacunes. Ils mettent en évidence la grande stabilité des agrégats de 2 ou de 6 lacunes. Au-delà de 7 lacunes, les stabilités relatives ne sont plus en accord. Cependant pour des agrégats contenant plus de 6 lacunes, les résultats *ab initio* ne sont pas suffisamment fiables pour faire référence à cause de l'importance relative de la taille de l'agrégat par rapport à la taille de la super-cellule utilisée pour le calcul. Les valeurs proposées ici ne sont données qu'à titre indicatifs et ne sont pas utilisées par la suite. Si l'on compare maintenant les valeurs numériques pour les agrégats de taille inférieure à 6 lacunes, on constate des différences pouvant aller jusqu'à 0,7eV. Or ces énergies de dissociation sont importantes car elles gouvernent en partie la cinétique des mouvements comme nous le verrons au chapitre IV. Leur estimation précise est une nécessité pour obtenir des valeurs quantitatives sur la diffusion. C'est pourquoi, nous conserverons les valeurs *ab initio* dans la suite de ce travail.

II 1.4) Conclusions

Les lacunes dans le silicium ont une énergie de formation qui est assez élevée (par rapport aux lacunes dans les métaux) d'où leur faible concentration d'équilibre aux températures usuelles. L'apport de germanium entraîne une diminution de cette énergie de formation, ainsi qu'une diminution de l'effet Jahn-Teller. Ainsi, les zones à plus forte concentration en germanium dans SiGe forment un piège pour les lacunes.

Nous avons aussi montré la nécessité du calcul *ab initio* pour l'estimation précise de la stabilité des petits agrégats de lacunes. On retiendra enfin que les populations de petits agrégats présentent des nombres magiques : les agrégats de taille 2 et 6 étant les plus stables relativement aux autres tailles.

II 2 Défauts interstitiels

II 2.1) Quelques informations sur ces défauts

Un défaut interstitiel est, tout comme la lacune, un défaut ponctuel. Il correspond à la présence dans le réseau d'un atome surnuméraire. Comme la lacune, il peut être créé seul (défaut de type Schottky) ou en association avec une lacune (défaut de type Frenkel). On retrouve les interstitiels dans les applications en micro-électronique du silicium, par exemple, lors du procédé d'oxydation : la création de la couche d'oxyde envoie des interstitiels dans le canal. Les interstitiels peuvent être, aussi bien des atomes de même nature que ceux du réseau (on parle d'auto-interstitiels) que des atomes de nature différente.

L'étude expérimentale des auto-interstitiels ne peut pas être directe. En effet, aucune expérience n'a pu mettre en évidence l'existence d'atome isolé par la méthode de résonance paramagnétique des électrons (RPE), comme le rapporte Watkins [66]. Néanmoins, on peut suivre par RPE des auto-interstitiels piégés sur des défauts ou des impuretés, ce qui permet d'obtenir des informations indirectes.

Il existe pour les interstitiels un phénomène d'agrégation, comme pour les lacunes. Plusieurs géométries ont été proposées, comme celles publiées par Arai *et al.* [67], contenant 3 ou 4 interstitiels groupés. Cependant, nous nous limiterons dans ce travail aux seuls défauts mono-interstitiels. En effet, la topologie des amas d'interstitiels est très variée, bien plus que celle des mono-interstitiels. De plus, l'étude de la dynamique des mono-interstitiels mixtes Si/Ge n'ayant pas été réalisé, nous nous concentrerons sur l'étude de ces derniers.

La géométrie des défauts interstitiels est bien plus riche que pour les lacunes. Les premières études numériques, menées à l'aide des potentiels empiriques ou des liaisons fortes dans le silicium ont identifié plusieurs configurations de plus basse énergie :

- Le défaut tétraédrique (Wang *et al.* [68], Song *et al.* [69], Lenosky *et al.* [70] et Munro *et al.* [71] obtenu par liaisons fortes ainsi que Batra *et al.* [72] et Ungar *et al.* [73] par potentiels empiriques). Ce défaut correspond à une position de grande symétrie. Un atome dans cette position se trouve être tétra-coordonné avec des longueurs de liaisons équivalentes à celle du matériau massif. On peut trouver une vue schématique de cette position sur la figure II.7.

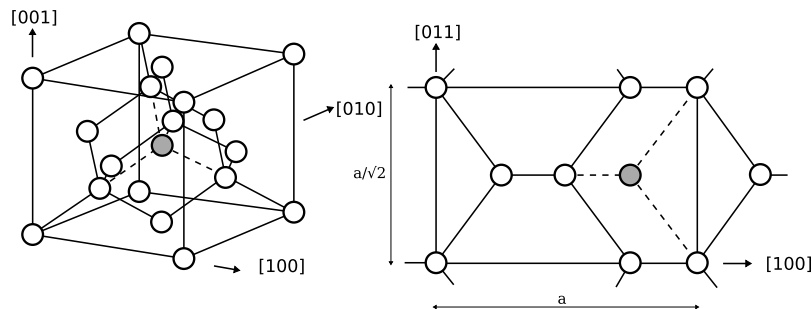


FIG. II.7 – Représentation schématique de la position de l'interstitiel tétraédrique dans la maille de silicium.

- Le défaut *hexagonal* (Lenosky *et al.* [70] par liaisons fortes et Batra *et al.* [72] et Ungar *et al.* [73] par potentiels empiriques). C'est un défaut dont la position se trouve au centre des hexagones formés par les atomes du massif. En considérant les liaisons de la maille diamant, l'hexagone est le plus petit chemin fermé possible. Un interstitiel hexagonal a six voisins avec des longueurs de liaisons proches de celles du massif, comme schématisé sur la figure II.8.

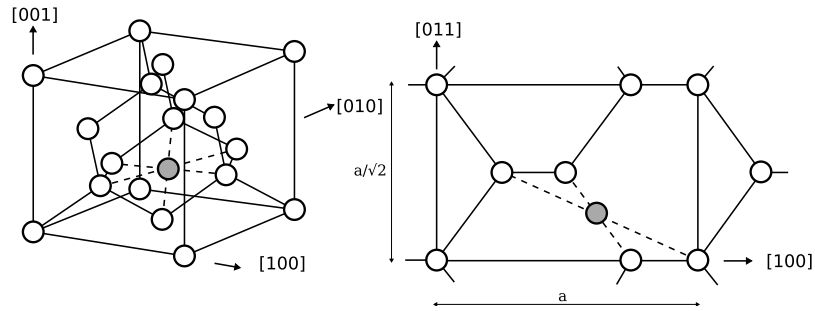


FIG. II.8 – Représentation schématique de la position de l'interstitiel hexagonal dans la maille de silicium.

- Le défaut *liaison centré* (Maroudas *et al.* [74], Batra *et al.* [72] et Ungar *et al.* [73] par potentiels empiriques). Dans cette configuration, l'atome surnuméraire vient se placer au milieu d'une liaison, repoussant un peu ses premiers voisins. L'interstitiel a alors deux voisins et des longueurs de liaisons plus petites que celles du massif (cf. figure II.9).

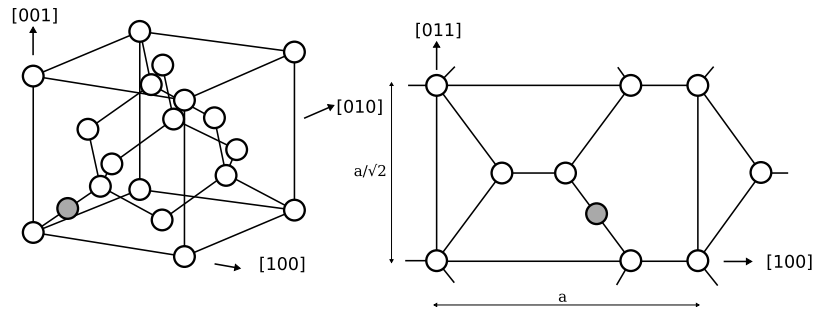


FIG. II.9 – Représentation schématique de la position de l'interstitiel liaison centré dans la maille de silicium.

- Le défaut *interstitiel dissocié* [110] (Munro *et al.* [71] par liaisons fortes et Batra *et al.* [72] par potentiels empiriques). Il est aussi appelé défaut *dumbbell* dans la littérature anglo-saxonne, du fait qu'il occupe non plus une place vide de la structure diamant mais vient se positionner sur un site occupé du réseau, formant un doublet en forme d'haltère avec l'atome substitutionnel, comme représenté sur la figure II.10. Dans ce cas, ils s'alignent selon une direction [110].

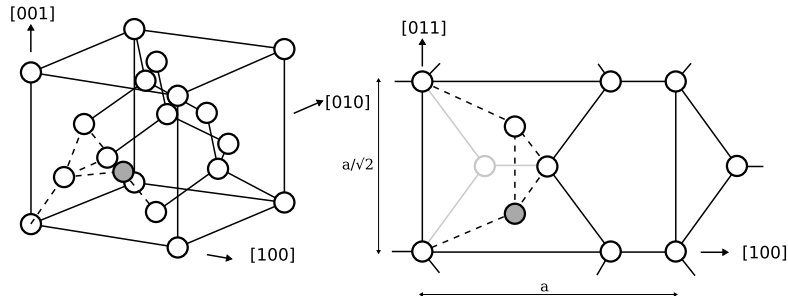


FIG. II.10 – Représentation schématique de la position de l'interstitiel dissocié $[110]$ dans la maille de silicium.

- Le défaut interstitiel dissocié $[001]$ (Maroudas *et al.* [74] par potentiels empiriques). C'est un interstitiel du même type que le précédent si ce n'est que les deux atomes partageant un même site s'orientent selon une direction $[001]$ (cf. figure II.11).

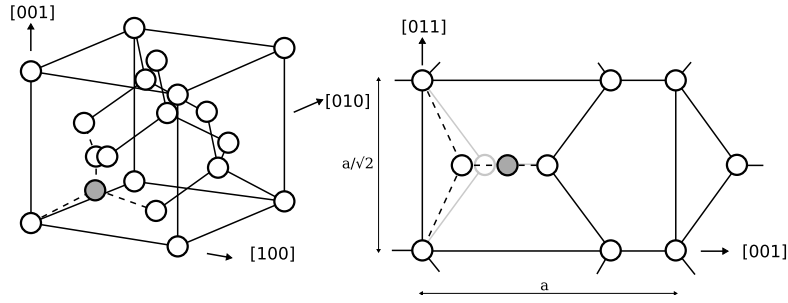


FIG. II.11 – Représentation schématique de la position de l'interstitiel dissocié $[001]$ dans la maille de silicium.

- défaut « étendu » (Nishihira *et al.* [75] et Marquès *et al.* [76] par des potentiels empiriques). Nous nommerons ce défaut FFCD+I car sa géométrie associe un interstitiel à un défaut tétra-coordonné, cf. partie II 3 pour plus de détails sur les défauts tétra-coordonnés. Sa géométrie est donnée à la figure II.12.

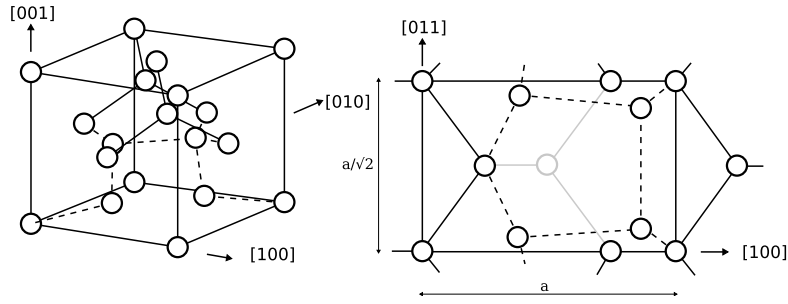


FIG. II.12 – Représentation schématique de la position de l'interstitiel FFCD+I dans la maille de silicium.

Des études plus récentes, reposant sur des calculs *ab initio*, ont permis d'écarter certaines géométries (se révélant finalement instables ou trop chères en énergie). Ainsi, Needs [77] identifie le défaut interstitiel dissocié $[110]$, le défaut hexagonal et le défaut tétraédrique comme les interstitiels de plus

basse énergie dans le silicium. Nous complétons ici ces études *ab initio* par une réflexion identique sur les interstitiels dans SiGe. Nous comparons ensuite nos résultats aux récents travaux de Wang *et al.* dans ce même matériau. Nous commencerons par traiter des problèmes de convergence des calculs DFT puis nous comparerons les énergies de formation et les géométries des interstitiels suivants entre Si et SiGe : interstitiel dissocié [110] et hexagonaux. Nous traiterons aussi du cas particulier de la position tétraédrique. Nous appellerons par la suite « défauts interstitiels dans SiGe » des interstitiels faisant intervenir localement un seul germanium dans une maille de silicium.

II 2.2) Étude numérique des interstitiels dans SiGe, comparaison avec Si

Traitement de la convergence des calculs *ab initio*

La vérification de la bonne convergence, par rapport à la taille de la boîte et au nombre de points k , doit être menée pour chacun des défauts. En effet, une partie des problèmes de convergence porte, sur la bonne estimation de l'énergie de déformation élastique entraînée par la présence du défaut ; or cette énergie dépend de la géométrie du défaut étudié.

Pour chacun des défauts étudiés, l'étude de convergence en fonction de la taille de la boîte et du nombre de points k est faite en utilisant des boîtes avec un atome de germanium proche ou constitutif d'un interstitiel. Le reste de la super-cellule est complété avec du silicium et le volume est choisi de telle sorte que la maille du système corresponde à la maille du silicium pur. L'énergie de coupure est fixée à $\simeq 340\text{eV}$ (25Ry).

Les résultats sont présentés dans les trois tableaux II.5. La position tétraédrique, instable, est discutée page 70.

On constate d'abord que la convergence dans des boîtes de 216 sites n'est pas assurée directement, puisque la variation entre 216- Γ et 216- $2 \times 2 \times 2$ reste importante et puisque d'autre part le calcul avec un maillage $3 \times 3 \times 3$, pour 216 sites, n'est pas accessible (pour des raisons de puissance de calcul nécessaire). Cependant, on peut déduire cette convergence des autres calculs effectués. Dans une boîte de 64 sites, la convergence est obtenue avec un maillage $3 \times 3 \times 3$. Or cette combinaison correspond justement en termes d'intégration de la zone de Brillouin à un calcul dans 216- $2 \times 2 \times 2$. Donc, les fonctions d'ondes étant convergées en 64- $3 \times 3 \times 3$, elles le sont aussi en 216- $2 \times 2 \times 2$. De plus le terme d'énergie d'interaction entre répliques est fortement diminué entre un calcul dans une boîte à 64 sites et un calcul dans une boîte à 216 sites.

On constate d'autre part que les énergies à 64- $2 \times 2 \times 2$ sont similaires à celles de 216- $2 \times 2 \times 2$, par compensation d'erreur. D'un côté la moins bonne intégration de la zone de Brillouin abaisse E_f et d'un autre côté l'énergie d'interaction élastique vient compenser ce manque.

À retenir II.2 Dans la suite de ce travail, nous continuerons les études faisant intervenir des interstitiels avec des paramètres 64- $2 \times 2 \times 2$ puisque ceux-ci diminuent grandement la puissance de calcul nécessaire par rapport à 216- $2 \times 2 \times 2$. Toutefois, les résultats seront vérifiés par un calcul à 216- $2 \times 2 \times 2$, pour s'assurer que la compensation d'erreur donne toujours des résultats corrects.

Interstitial dissocié [110]	64 at.	216 at.	512 at.
Γ	1,94 eV	2,82 eV	3,05 eV
$2 \times 2 \times 2$	3,13 eV	3,16eV	
$3 \times 3 \times 3$	3,22 eV		
$4 \times 4 \times 4$	3,23 eV		

Hexagonal Si + Ge subs.	64 at.	216 at.
Γ	2,02 eV	2,94 eV
$2 \times 2 \times 2$	3,31 eV	3,33eV
$3 \times 3 \times 3$	3,35 eV	

Hexagonal Ge	64 at.	216 at.
Γ	2,25 eV	3,09 eV
$2 \times 2 \times 2$	3,45 eV	3,45eV
$3 \times 3 \times 3$	3,49 eV	

TAB. II.5 – Étude de convergence des paramètres de calcul *ab initio* dans SiGe pour l'énergie de formation (E_f) de l'interstitiel dissocié [110]. $n \times n \times n$ correspond à la taille du maillage de type Monkhorst-Pack. Les cases vides correspondent à des configurations non-calculées (principalement pour des raisons de durée de calcul).

Défaut interstitiel dissocié [110]

Dans le silicium pur, le défaut interstitiel dissocié [110] est le plus stable d'après de nombreux résultats *ab initio* dont ceux de Needs [77] (DFT-LDA, 512 sites, maillage de Monkhorst-Pack $2 \times 2 \times 2$ et $E_c = 160\text{eV}$ (12Ry)). Nos propres calculs dans le silicium, réalisés avec des paramètres de convergence légèrement différents, donnent des résultats similaires (cf. tableau II.6 à droite). On constate que la

	SiGe	Si
Needs (512 - $2 \times 2 \times 2$, 160eV (12Ry))		3,31eV
Wang (64 - $3 \times 3 \times 3$, 430eV (32Ry))	3,25eV	3,27eV
Ce travail (216 - $2 \times 2 \times 2$, 340eV (25Ry))	3,16eV	3,22eV

TAB. II.6 – Comparaison de l'énergie de formation de l'interstitiel dissocié [110] entre SiGe et Si.

substitution d'un atome de silicium par un atome de germanium dans un interstitiel dissocié [110] abaisse très légèrement son énergie (0,06eV).

La géométrie du défaut est globalement conservée entre celui dans Si et celui dans SiGe, comme le montre la figure II.13. Si l'on considère les déplacements dont l'amplitude est supérieure à 10% de l'amplitude maximum, on constate qu'ils s'étendent jusqu'aux seconds voisins du défaut. Comme dans le silicium, le défaut avec un germanium a des longueurs de liaisons fortement perturbées pour les atomes du défaut et leurs premiers voisins : le germanium forme des liaisons de 2,48, 2,54 et 2,37Å avec ces proches voisins (en comparaison avec 2,38Å pour un germanium substitutionnel dans du silicium) et le silicium a une liaison de 2,48Å avec le germanium et 2,48 et 2,32Å avec les autres silicium (alors que la liaison SiSi est de 2,35Å).

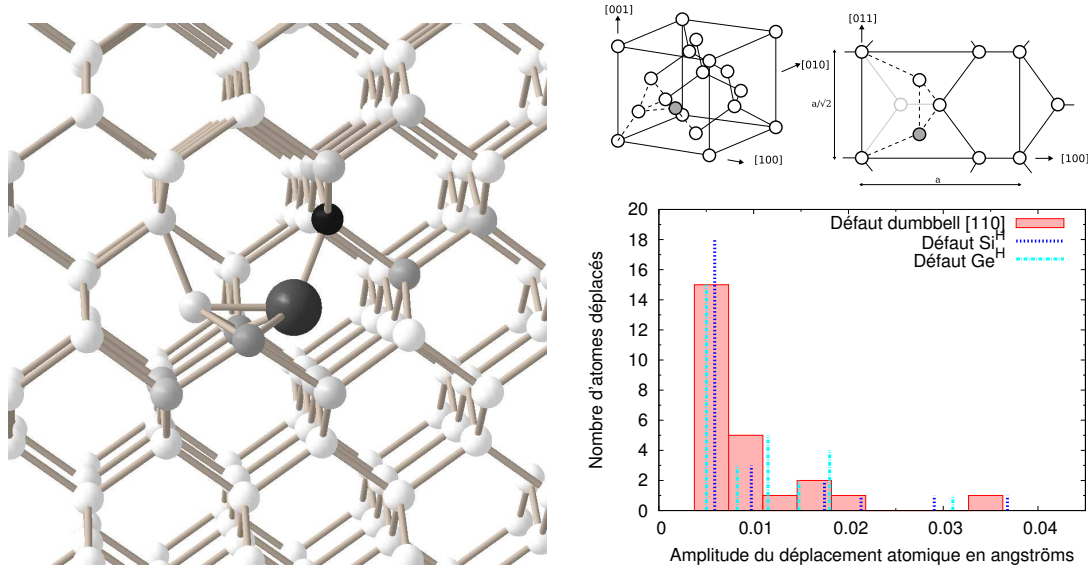


FIG. II.13 – Modifications de la géométrie du défaut interstitiel dissocié [110] entre celui dans Si et celui dans SiGe. La vue de gauche représente dans un code de couleur (du blanc pour les petits mouvements vers le noir pour les grandes amplitudes) les amplitudes des mouvements atomiques. La sphère un peu plus grosse que les autres représente le germanium. À droite, l'histogramme permet de comparer la répartition des mouvements, classés par amplitude, pour les trois défauts interstitiels étudiés. Les déplacements inférieurs à 0,003Å ne sont pas représentés dans l'histogramme.

Défaut hexagonal associé à un germanium substitutionnel

Ce défaut correspond à un interstitiel hexagonal de silicium ayant parmi ses premiers voisins un atome de germanium en substitution.

Sa géométrie relaxée présente la même dégénérescence que dans le silicium (cf. l'article de Al-Mushadani *et al.* [78] détaillant cette dégénérescence). En effet, le positionnement de l'interstitiel parfaitement au centre d'un hexagone n'est pas stable et le système relaxe vers une des deux positions légèrement décalées selon un axe normal au plan moyen de l'hexagone (cf. figure II.14). Dans notre cas, où un atome de germanium fait partie des premiers voisins de l'interstitiel de silicium, les deux

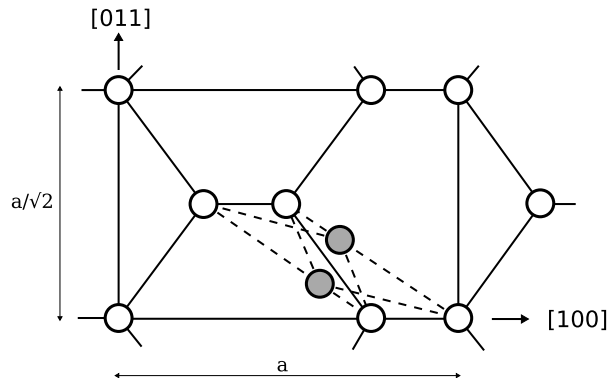


FIG. II.14 – Positions schématiques de l'interstitiel hexagonal relaxé : existence de deux positions dégénérées en énergie.

positions hexagonales décalées ne sont pas strictement équivalentes. En effet, d'un côté le silicium interstitiel se déplace vers le germanium (noté défaut Si_{Ge}^H), de l'autre il s'en éloigne (noté défaut $\overline{\text{Si}}_{\text{Ge}}^H$). La configuration la plus stable est la configuration notée Si_{Ge}^H . Calculée dans une boîte de 216 sites avec le point Γ , l'écart entre les deux configurations n'est que de 0,01eV. C'est pourquoi, dans la suite, sauf mention spéciale, nous parlerons du défaut Si^H sans spécifier de configuration particulière Si_{Ge}^H ou $\overline{\text{Si}}_{\text{Ge}}^H$.

L'énergie de formation du défaut Si^H est récapitulée au tableau II.7. Quand on la compare avec celle du même défaut dans Si pur, on constate que contrairement au cas de l'interstitiel dissocié [110], l'ajout d'un germanium augmente légèrement E_f (+0,08eV).

	SiGe	Si
Needs (512 - $2 \times 2 \times 2$, 160eV (12Ry))		3,31eV
Wang (64 - $3 \times 3 \times 3$, 430eV (32Ry))	3,39eV	3,27eV
Ce travail (216 - $2 \times 2 \times 2$, 340eV (25Ry))	3,33eV	3,25eV

TAB. II.7 – Comparaison de l'énergie de formation du défaut hexagonal de silicium en présence ou non d'un germanium substitutionnel proche.

Quand on compare les amplitudes des déplacements atomiques entre ce défaut et son équivalent dans le silicium pur, on constate, comme pour l'interstitiel dissocié [110], que les différences sont assez faibles et que l'atome le plus déplacé n'appartient pas au défaut lui-même mais est un silicium premier voisin du germanium. Les longueurs des liaisons des atomes de l'hexagone sont assez perturbées par la présence de l'interstitiel : les liaisons Si-Si passent à 2,46Å et les liaisons Si-Ge passent à 2,56Å alors que ces valeurs, pour des atomes purement substitutionnels, sont respectivement 2,35Å et 2,38Å.

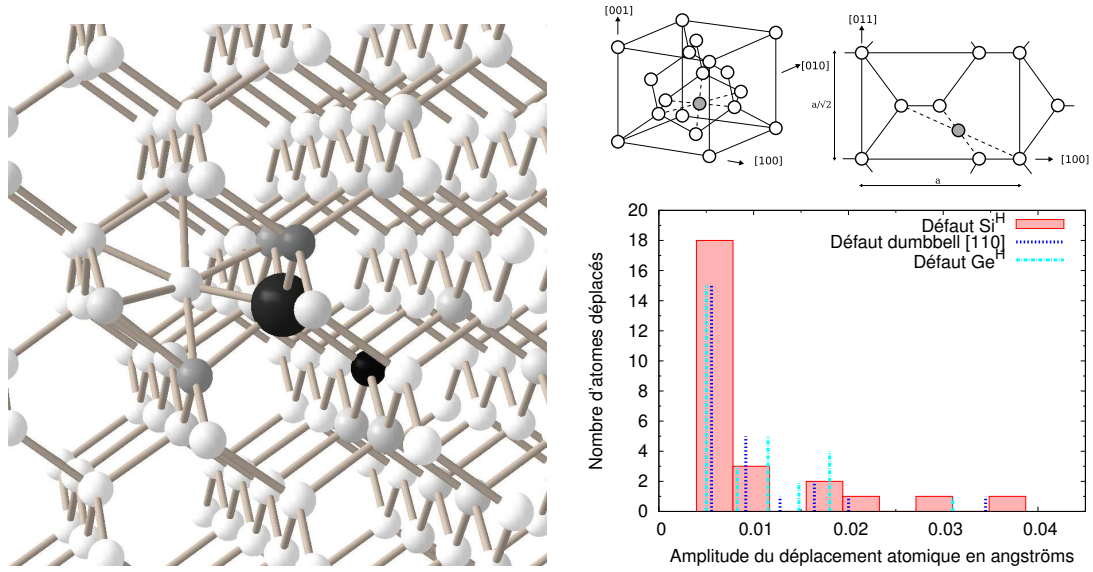


FIG. II.15 – Modifications de la géométrie du défaut Si^H entre celui dans Si et celui dans SiGe. La vue de gauche représente dans un code de couleur (du blanc pour les petits mouvements vers le noir pour les grandes amplitudes) les amplitudes des mouvements atomiques. La sphère un peu plus grosse que les autres représente le germanium. À droite, l'histogramme permet de comparer la répartition des mouvements, classés par amplitude, pour les trois défauts interstitiels étudiés. Les déplacements inférieurs à $0,003\text{\AA}$ ne sont pas représentés dans l'histogramme.

Défaut hexagonal germanium

Ce défaut (noté Ge^H) correspond aussi à un défaut hexagonal. Dans cette configuration, l'atome interstitiel est un germanium.

L'énergie de formation de ce défaut est plus haute de $0,12\text{eV}$ que pour celle du défaut hexagonal silicium + germanium substitutionnel, donc, comme pour ce dernier, la substitution d'un silicium interstitiel dans un défaut hexagonal silicium pur, par un atome de germanium est assez défavorable comme le montrent les valeurs du tableau II.8.

La position relaxée de ce défaut fait apparaître, comme pour l'hexagonal de silicium, deux positions dégénérées autour du centre de l'hexagone, le long de la normale à celui-ci. La variation de géométrie entre ce défaut et son équivalent en silicium pur est encore une fois assez faible. Par contre, au contraire des précédents défauts où la déformation était ressentie en volume autour du germanium et d'un de ces voisins, pour le défaut Ge^H , elle est très majoritairement contenue dans le plan de l'hexagone (111), comme illustrée sur la figure II.16. Les déformations notables s'étendent à tous les seconds voisins de l'interstitiel de germanium.

	SiGe	Si
Needs (512 - $2 \times 2 \times 2$, 160eV (12Ry))		3,31eV
Wang (64 - $3 \times 3 \times 3$, 430eV (32Ry))	3,52eV	3,27eV
Ce travail (216 - $2 \times 2 \times 2$, 340eV (25Ry))	3,45eV	3,25eV

TAB. II.8 – Comparaison de l'énergie de formation du défaut hexagonal de silicium en présence ou non d'un germanium substitutionnel proche.

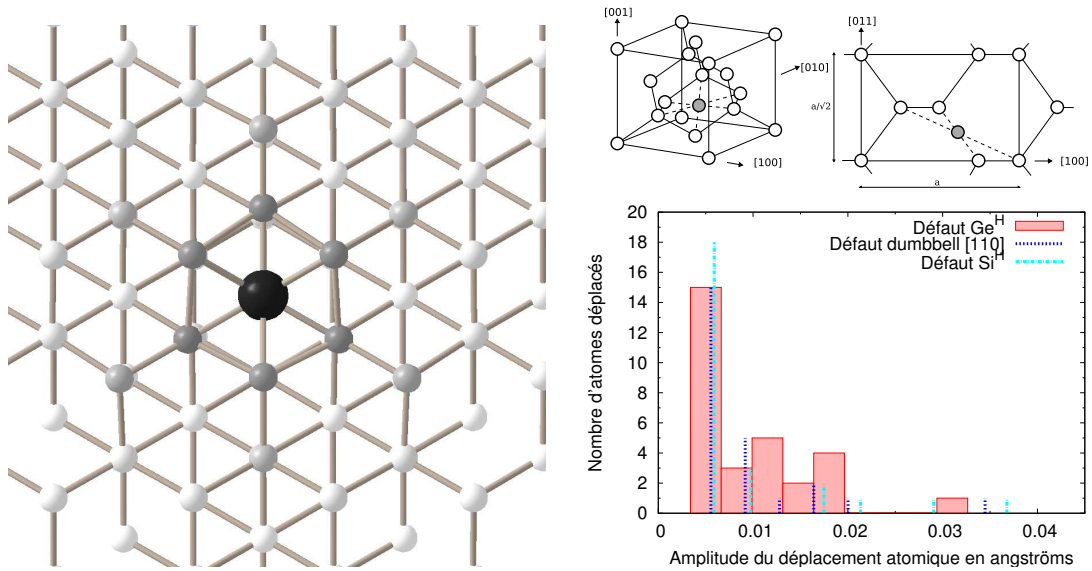


FIG. II.16 – Modifications de la géométrie du défaut Ge^H entre celui dans Si et celui dans SiGe. La vue de gauche représente dans un code de couleur (du blanc pour les petits mouvements vers le noir pour les grandes amplitudes) les amplitudes des mouvements atomiques. La sphère un peu plus grosse que les autres représente le germanium. À droite, l'histogramme permet de comparer la répartition des mouvements, classés par amplitude, pour les trois défauts interstitiels étudiés. Les déplacements inférieurs à $0,003\text{\AA}$ ne sont pas représentés dans l'histogramme.

Autres défauts

Nous avons calculé par *ab initio* la géométrie relaxée ainsi que l'énergie de formation du défaut FFCD+I de Nishihira *et al.*, puisque ceci n'avait jamais été fait. Ce défaut est toujours stable en DFT-LDA et son énergie de formation, calculée dans une boîte de 64 sites avec un maillage de Monkhorst-Pack de $2 \times 2 \times 2$ est de $E_f = 3,97\text{eV}$. En comparaison des énergies des défauts déjà présentés ($\Delta E_f = 0,8\text{eV}$ avec l'interstitiel dissocié [110]), ce défaut étant bien plus haut en énergie, nous ne l'avons pas conservé pour la suite de l'étude.

Nous avons calculé le défaut interstitiel dissocié [100], dans une boîte de 216 sites avec le seul point Γ . Ce défaut est stable, mais puisque son énergie de formation est $1,2\text{eV}$ plus haute que celle de l'interstitiel dissocié [110] (pour les mêmes paramètres de calcul), nous avons aussi écarté ce défaut pour la suite.

Enfin, nous avons testé le défaut tétraédrique, et il s'est avéré être instable, se transformant en défaut hexagonal. Toutefois, de nombreux articles traitant les défauts de manière *ab initio* [77, 79] référencent ce défaut comme stable. Nous pensons que c'est dû à un artefact de calcul forçant la conservation de la symétrie lors de la relaxation de la géométrie. Pour tester cette hypothèse, nous avons aussi fait un calcul en contraignant la symétrie à rester la même au cours de la relaxation. Le calcul a été fait pour un défaut tétraédrique germanium (stable dans le papier de Wang *et al.*) dans une boîte de 64 sites avec un maillage de Monkhorst-Pack de $2 \times 2 \times 2$ et un cut-off de 340eV . Le défaut est alors stabilisé et son énergie de formation ($3,26\text{eV}$) est en accord avec celle trouvée par Wang *et al.* ($3,54\text{eV}$ pour des paramètres de convergence légèrement différents). Le calcul mené par Wang *et al.* pour une autre configuration (un défaut tétraédrique silicium avec un germanium premier voisin) vient lui-même confirmer notre hypothèse. En effet, cette configuration n'a pas la symétrie du défaut tétraédrique, la relaxation peut donc se faire selon plus de degrés de liberté et le résultat de leur calcul conclut à l'instabilité de cette configuration. Nous ne tiendrons donc pas compte du défaut tétraédrique dans la suite de notre étude.

Comparaison avec le germanium

Actuellement, peu d'équipes ont étudié la stabilité des interstitiels dans le germanium. On peut néanmoins citer les résultats de Moreira *et al.* [80] ainsi que ceux de Da Silva *et al.* [81, 82] qui retrouvent dans le germanium les mêmes défauts que dans le silicium ou dans SiGe ; avec comme dans SiGe, une différenciation entre interstitiel dissocié [110] et hexagonal quant à l'énergie de formation en faveur du défaut interstitiel dissocié.

II 2.3) Conclusions

Dans le cas des interstitiels dans Si et dans SiGe, et quels que soient les défauts considérés, le facteur limitant de la convergence des calculs *ab initio* est celui du maillage en points k de la zone de Brillouin. La taille de la boîte, et donc l'effet d'interaction élastique entre répliques périodiques, représente une

moindre erreur. On estime pour le défaut interstitiel dissocié [110] (les valeurs sont du même ordre pour les autres défauts) l'interaction élastique à 0,06eV dans des boîtes de 64 atomes alors qu'une moins bonne intégration dans la zone de Brillouin entraîne une variation de 0,34eV dans une boîte de 216 sites entre le seul point Γ et un maillage de Monkhorst-Pack $2 \times 2 \times 2$.

L'insertion d'un germanium interstitiel favorise le défaut interstitiel dissocié [110] mixte par rapport aux défauts hexagonaux, levant la dégénérescence existant dans Si entre ces défauts. Les énergies de formation des différents défauts sont résumées dans le tableau II.9.

	SiGe	Si
Interstitial dissocié [110] (216 - $2 \times 2 \times 2$, 340eV (25Ry))	3,16eV	3,22eV
Si hexagonal + Ge substitutionnel (Si^H) (216 - $2 \times 2 \times 2$, 340eV (25Ry))	3,33eV	3,25eV
Ge hexagonal (Ge^H) (216 - $2 \times 2 \times 2$, 340eV (25Ry))	3,45eV	3,25eV
FFCD+I (64 - $2 \times 2 \times 2$, 340eV (25Ry))		3,97eV
Interstitial dissocié [100] (216 - Γ , 340eV (25Ry))	4.02eV	

TAB. II.9 – Comparaison de l'énergie de formation des différents interstitiels dans Si et SiGe.

Pour comprendre d'une façon synthétique la position des interstitiels les plus stables dans Si et SiGe, il est intéressant de considérer 4 sites d'un des réseaux cubique à faces centrées (CFC) de la structure diamant, formant une pyramide, comme représentés sur la figure II.17. On place ensuite les sites des défauts interstitiels à l'intérieur de cette pyramide. Une telle représentation permet de visualiser les différences de géométrie entre les principaux défauts, ainsi que leurs symétries. De plus cette pyramide a la propriété de contenir toutes les positions interstitielles. Son volume peut-être agrandi sans toutefois contenir plus de sites interstitiels en considérant les six atomes premiers voisins des sommets de la pyramide deux à deux (représentés par des sphères brillante sur le schéma II.17). Ce nouveau volume, délimité par dix atomes, a la propriété de constituer une partition de l'espace, ce qui nous assure que regarder les défauts à l'intérieur de ce volume est équivalent à regarder l'ensemble des interstitiels du cristal. Cette propriété sera utile dans le chapitre III 2 pour l'étude de la diffusion des interstitiels.

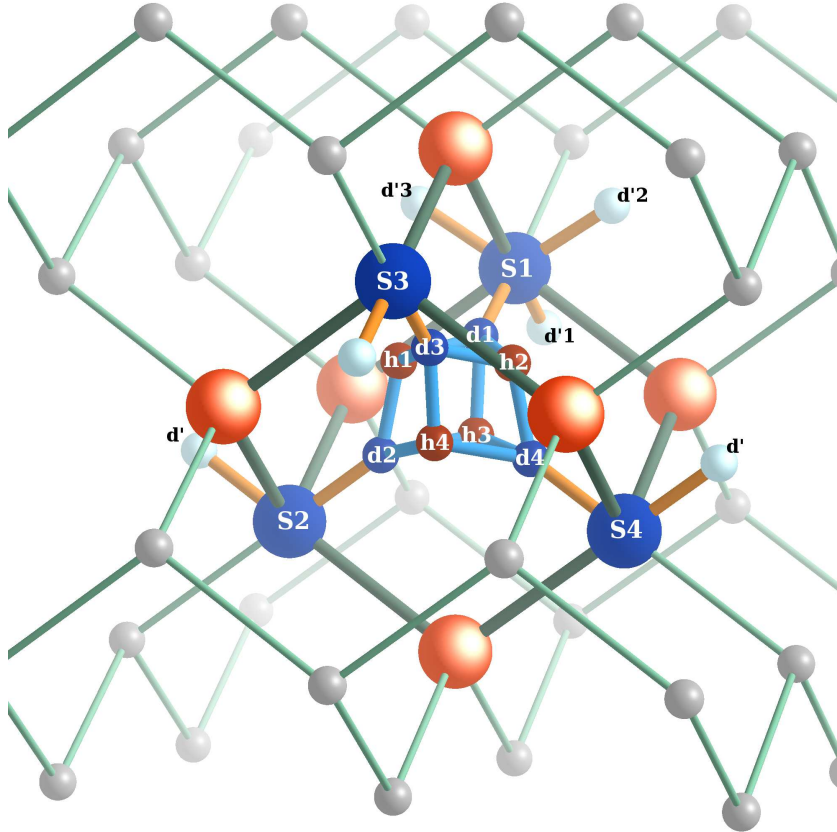


FIG. II.17 – Représentation schématique des positions idéales des différents interstitiels dans la maille de silicium. Les atomes bleus mats délimitent une forme de pyramide contenant des sites interstitiels. L'ensemble des dix grosses sphères délimitent un volume contenant la pyramide et correspondant à une partition de l'espace. Les sphères notées 'd' ou 'h' représentent les positions interstitielles alors que les autres sont les sites de la maille diamant. Les sites notés d correspondent aux sites des interstitiels dissociés [110]. Ceux notés h correspondent aux positions des interstitiels hexagonaux. Les lettres modifiées par un prime symbolisent des positions interstitielles n'appartenant ni à la pyramide ni au groupe de dix atomes substitutionnels. La position de l'interstitiel tétraédrique n'est pas représentée sur ce schéma, elle coïncide néanmoins avec le centre de la pyramide.

II 3 Défaut tétracoordonné

II 3.1) Quelques informations sur ce défaut

C'est un défaut correspondant au repositionnement local de deux atomes du réseau. Il n'y a donc ni atome en plus ni en moins. Les caractéristiques géométriques de ce défaut lui donne son nom : FFCD pour *four-folded coordinated defect* en anglais ; ce qui signifie que les atomes le constituant possèdent quatre voisins comme tous les autres atomes de la maille diamant. On le retrouve dans la littérature sous différents autres noms que nous citons ici par référence, bien que dans la suite nous utiliserons le terme FFCD :

- Il est aussi appelé défaut IV, pour *Interstitial-Vacancy*. On peut en effet le voir comme le résultat d'une recombinaison particulière d'un interstitiel dissocié [110] et d'une lacune comme le montrent Tang *et al.* [83].
- Le défaut de liaisons (*bond defect* en anglais) est une autre dénomination, utilisée dans les articles de Cargnoni *et al.* [84], de Marqués *et al.* [85, 86] ou de Stock *et al.* [87].

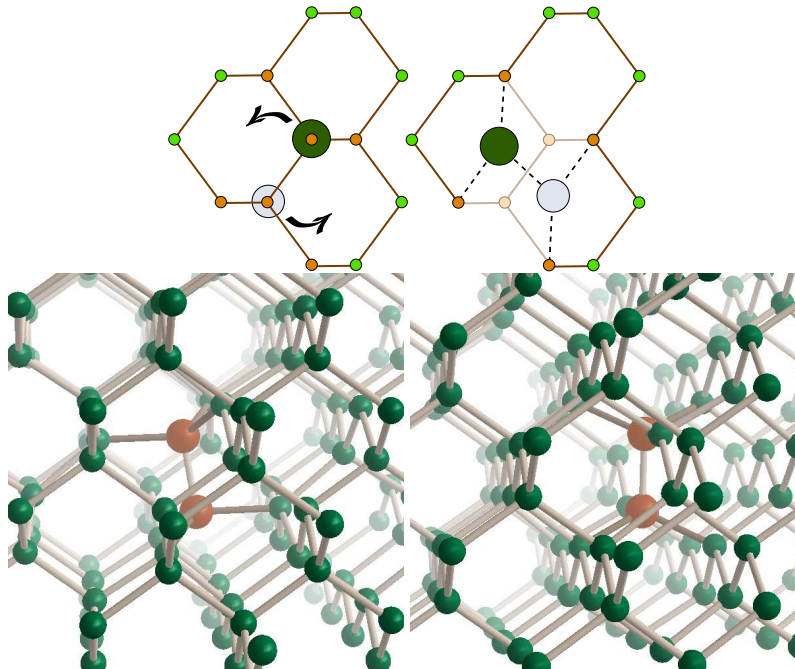


FIG. II.18 – Schémas représentant la construction d'un défaut FFCD. L'image de gauche montre le défaut dans une direction perpendiculaire à $[110]$ et celle de droite dans une direction $[110]$.

Il n'y a pas pour le moment de preuve expérimentale de l'existence de ce défaut. On s'attend toutefois à ce qu'il joue un rôle important dans l'amorphisation [87] aussi bien que dans la recristallisation [85, 86]. Nous verrons aussi plus en détail dans la suite de ce travail que le défaut FFCD est impliqué dans les processus de diffusion. Cette idée a été introduite par Pandey en 1989 [88] et a ensuite été étudiée par Antonelli [49].

II 3.2) Étude *ab initio*

À ce jour, ce défaut a peu été étudié par *ab initio*. Le papier de Goedecker *et al.* [4] fait référence dans le silicium. Les calculs ont été effectués dans le cadre de la DFT-LDA en ondes planes, avec des pseudo-potentiels à norme conservée et un cut-off de 340eV. La super-cellule contient 216 atomes et seul le point Γ est utilisé pour l'échantillonnage de la zone de Brillouin. Un calcul à l'aide de la GGA a aussi été mené. L'énergie de formation est estimée à 2,34eV et à 2,42eV respectivement pour la LDA et la GGA. Cependant les calculs de Al-Mushadani *et al.* [78] donne une énergie de formation sensiblement différente (2,80eV) avec des paramètres différents : la super-cellule est limitée à 64 atomes mais l'échantillonnage de la zone de Brillouin est réalisé à l'aide d'un maillage de Monkhorst-Pack de taille $3 \times 3 \times 3$, le cut-off est fixé à 325eV. Dans le germanium, les seuls calculs disponibles sont ceux de Moreira *et al.* [80]. Aucun résultat n'existe dans le cas où un des atomes du FFCD dans Si est remplacé par un germanium.

Nous nous proposons maintenant d'expliquer la différence d'énergie de formation dans Si et de fournir des valeurs d'énergie de formation pour le cas d'un FFCD en SiGe.

Pour lever la différence entre les résultats de Goedecker et de Al-Mushadani nous avons poussé l'étude de convergence un peu plus loin. Les résultats sont représentés sur la figure II.10. Ils montrent que les calculs de Al-Mushadani *et al.* sont correctement convergés par rapport au maillage de la zone de Brillouin, mais que l'effet de taille étant très important pour ce défaut, ils surestiment l'énergie de formation de 0,20eV. À l'opposé, les calculs de Goedecker *et al.* sous-estiment de 0,25eV par manque de convergence au niveau du maillage de la zone de Brillouin. On obtient des résultats similaires quand le défaut FFCD en pur silicium est remplacé par un défaut en SiGe.

Si	64 at.	216 at.	SiGe	64 at.	216 at.
$1 \times 1 \times 1$		2,34eV	$1 \times 1 \times 1$		2,35eV
$2 \times 2 \times 2$	2,80eV	2,59eV	$2 \times 2 \times 2$	2,83eV	2,62eV
$3 \times 3 \times 3$	2,82eV		$3 \times 3 \times 3$	2,84eV	

TAB. II.10 – Étude de convergence des paramètres de calcul *ab initio* dans Si et SiGe pour l'énergie de formation (E_f) du défaut tétracoordonné. $n \times n \times n$ correspond à la taille du maillage de type Monkhorst-Pack. Les cases vident correspondent à des configurations non-calculées.

Ainsi la convergence *ab initio* pour ce défaut est limitée à la fois par la taille de la boîte et par le maillage de la zone de Brillouin ; comme c'est le cas pour la lacune et au contraire des défauts interstitiels. Par ailleurs, les énergies de formations de ce défaut dans le silicium, qu'il soit en silicium pur ou qu'il contienne un germanium sont presque identiques ($\Delta E_f = 0,03\text{eV}$). La déformation géométrique est aussi plus faible que dans le cas des interstitiels : d'une part, moins d'atomes sont impactés par la substitution d'un silicium par un germanium et d'autre part, le déplacement maximum est presque deux fois plus faible, comme le montre la figure II.19.

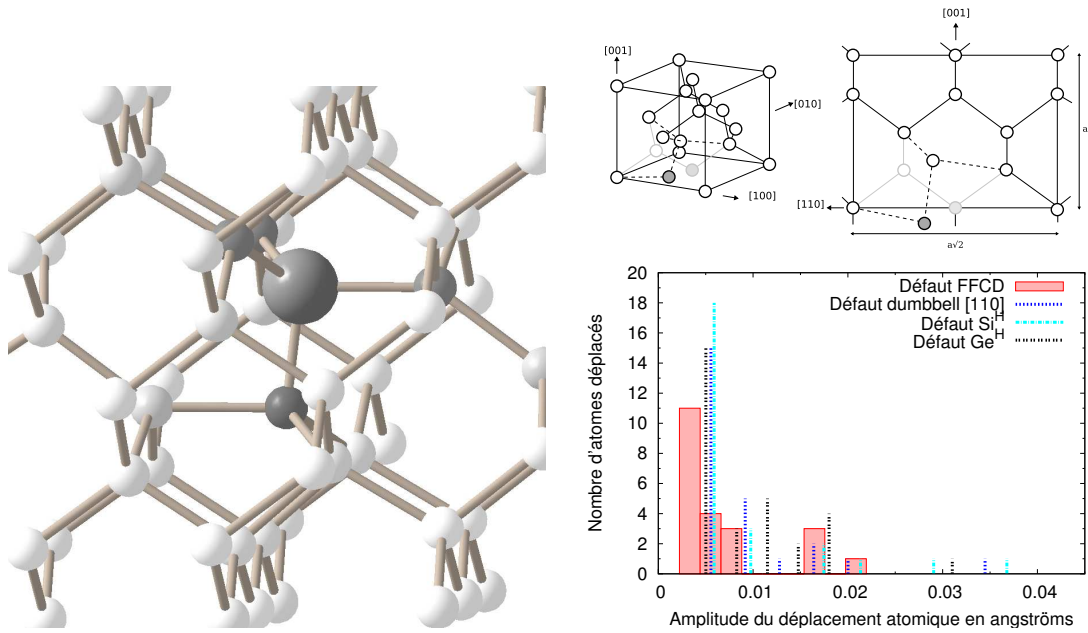


FIG. II.19 – Modifications de la géométrie du défaut FFCD entre celui dans Si et celui dans SiGe. La vue de gauche représente dans un code de couleur (du blanc pour les petits mouvements vers le noir pour les grandes amplitudes) les amplitudes des mouvements atomiques. La sphère un peu plus grosse que les autres représente le germanium. À droite, l'histogramme permet de comparer la répartition des mouvements, classés par amplitude, pour le FFCD avec les trois défauts interstitiels étudiés. Les déplacements inférieurs à $0,003\text{\AA}$ ne sont pas représentés dans l'histogramme.

II 4 Conclusion

Pour pouvoir complètement discuter de la concentration en défauts thermiquement activés dans tel ou tel matériau il manque les entropies de formation. On peut néanmoins déjà tirer plusieurs informations des énergies calculées dans ce chapitre.

Les défauts ponctuels rencontrés dans les semi-conducteurs Si, Ge et des composés SiGe peuvent être aussi bien des lacunes, des interstitiels que des défauts intrinsèques. Le FFCD, représentant la dernière catégorie, par sa faible énergie de formation est un défaut facilement thermiquement activé, bien que sa mise en évidence expérimentale reste complexe. Les lacunes et les interstitiels, contrairement à d'autres matériaux comme les métaux, présentent des énergies de formation similaires autour de $3,5\text{eV}$ dans Si et SiGe, avec une énergie plus favorable pour les interstitiels. Par contre, dans le germanium seul, la lacune coûte nettement moins cher que les défauts interstitiels. Dans un matériau mixte, les zones à forte concentration en germanium sont des pièges à lacunes alors que inversement, les zones à forte concentration en silicium sont plus favorables aux interstitiels.

Les valeurs du tableau II 4 récapitulent les énergies de formation.

	Si + 1Ge	Si	Ge
FFCD	2,62eV (216 - 2 × 2 × 2, 340eV)	2,59eV (216 - 2 × 2 × 2, 340eV)	2,82eV ^a (128 - 2 × 2 × 2, 220eV)
Interstitial dissocié [110]	3,16eV (216 - 2 × 2 × 2, 340eV)	3,22eV (216 - 2 × 2 × 2, 340eV)	3,55eV ^a (128 - 2 × 2 × 2, 220eV)
Si hexagonal + Ge subs. (Si^H)	3,33eV (216 - 2 × 2 × 2, 340eV)	3,25eV (216 - 2 × 2 × 2, 340eV)	3,99eV ^a (128 - 2 × 2 × 2, 220eV)
Ge hexagonal (Ge^H)	3,45eV (216 - 2 × 2 × 2, 340eV)	3,25eV (216 - 2 × 2 × 2, 340eV)	3,99eV ^a (128 - 2 × 2 × 2, 220eV)
Lacune	3,63eV (216 - 2 × 2 × 2, 340eV)	3,81eV (216 - 2 × 2 × 2, 340eV)	2,72eV (216 - 2 × 2 × 2, 400eV)

TAB. II.11 – Comparaison des énergies de formation des différents défauts ponctuels présents dans Si, Ge ou SiGe. Les valeurs notées ^a sont tirées des travaux de Moreira et al. [80].

Maintenant qu'une grande partie des défauts ponctuels de basse énergie a été étudiée, nous allons nous intéresser aux mécanismes simples qui permettent de passer des uns aux autres. Ces mécanismes impliquent le déplacement d'un ou deux atomes sur des distances de l'ordre de la longueur d'une liaison et sont les pas élémentaires de la diffusion.

III

MÉCANISMES ÉLÉMENTAIRES DE DIFFUSION

Sommaire

III 1 Mécanismes lacunaires	79
III 1.1) Mouvement d'auto-diffusion dans Si ou Ge	80
III 1.2) Mouvement d'échange et de capture/séparation dans SiGe	84
III 1.3) Un exemple de mouvement au second voisin : le déplacement de la bi-lacune dans Si	87
III 1.4) Conclusions	90
III 2 Mécanismes interstitiels	91
III 2.1) Description des différents types de mouvements interstitiels	91
III 2.2) Particularités de ces mouvements dans le silicium	94
III 2.3) Détails des mécanismes interstitiels dans SiGe	95
III 2.4) Conclusions	99
III 3 Mécanismes par mouvement concerté	102
III 3.1) Échange d'un silicium et d'un germanium substitutionnels	102
III 3.2) Comparaison avec l'auto-diffusion du silicium	104
III 4 Conclusion	106

Après avoir vu au chapitre précédent les défauts simples existants dans les matériaux à base de silicium et de germanium, nous nous proposons d'en étudier la dynamique. Les problèmes de diffusion des espèces chimiques sont au cœur des deux prochains chapitres. Dans un premier temps, nous étudierons les étapes élémentaires qui permettent le mouvement des défauts dans le matériau. Puis au chapitre suivant, nous aborderons la diffusion sous un aspect plus macroscopique.

Que ce soit dans le silicium pur, dans le germanium ou dans des alliages SiGe, la diffusion des espèces Si et Ge revêt un caractère important pour la maîtrise des procédés de fabrication des transistors dont les canaux sont constitués de ces éléments (cf. l'article de revue [89]). La mobilité des éléments

chimiques Si et Ge à l'intérieur du matériau est dépendante d'un grand nombre de facteurs, dont l'état de contrainte, la température, la présence de défauts jouant le rôle de médiateurs de la diffusion, ou encore de la concentration en telle ou telle espèce.

De multiples études expérimentales ou numériques ont été menées pour caractériser l'auto-diffusion dans Si ou dans Ge ainsi que la diffusion du germanium dans SiGe.

- Ural *et al.* [90, 91] ont montré expérimentalement que l'auto-diffusion dans le silicium a lieu à la fois grâce aux lacunes et aux interstitiels et dans une moindre mesure à des défauts concertés. La part des différents médiateurs est dépendante de la température : entre 800 et 900°C, la diffusion est interstitielle pour une fraction f_I comprise entre 0,5 et 0,6 ; alors qu'entre 1000 et 1100°C la proportion f_I, f_L est plus proche de $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}$. La part du mécanisme par défauts concertés étant inférieure à $\simeq 10\%$. À plus basse température, il est attendu que les mécanismes lacunaires deviennent prédominants sur les mécanismes interstitiels, comme le montrent différentes études en liaisons fortes [83, 92] ou d'autres études expérimentales [93].
- Werner *et al.* [94] ont associé, dans leur article de 1985, l'auto-diffusion du germanium à un mécanisme lacunaire dans une gamme de températures autour de 1000K. Cependant, contrairement au cas du silicium, la méthode RPE¹ n'est pas très efficace dans le germanium, comme le rapportent Haesslein *et al.* [95]. Les auteurs proposent une méthode un peu différente appelée « spectroscopie de perturbation de corrélations angulaires » (PAC²), reposant sur la mesure de la perturbation, par le piégeage des défauts, des émissions γ de dégénérescence de ^{111}In . Les auteurs mettent ainsi en évidence la présence de défauts lacunaires et dans une certaine mesure interstitiels.

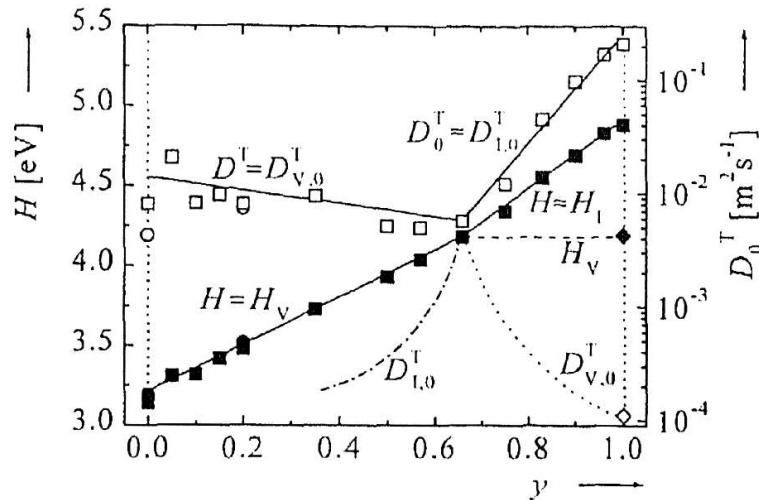


FIG. III.1 – Cette figure provient de l'article de Strohm *et al.* [96] et représente la variation de l'énergie d'activation de la diffusion du germanium dans $\text{Si}_y\text{Ge}_{1-y}$. Pour y petit, la diffusion est associée à un mécanisme lacunaire. Le changement de pente est attribué à un changement dans le mécanisme diffusif.

¹RPE : Résonance Paramagnétique des Électrons

²PAC : Perturbed Angular Correlation spectroscopy

- La diffusion du germanium dans le silicium a d'abord été étudiée par McVay *et al.* [97] en 1974 dans des échantillons poly-cristallins de SiGe. Leurs résultats ont ensuite été confirmés pour les mono-cristaux par plusieurs équipes (dont Laitinen *et al.* [98, 99], Zangenberg *et al.* [100] et Strohm *et al.* [101]). Ils montrent une variation linéaire de l'énergie d'activation depuis l'énergie d'auto-diffusion dans Ge pour des échantillons dont la concentration de silicium augmente (cf. figure III.1). Ceci peut s'expliquer par l'augmentation du coût de création de la lacune au fur et à mesure que la concentration en germanium diminue. Ils observent aussi une rupture de pente pour une concentration en germanium autour de 35% environ, ce qui laisse penser à un changement dans le mécanisme de diffusion. Par ailleurs, Fahey *et al.* [102] ont mis en évidence, comme Ural *et al.* dans le silicium, la participation à la diffusion d'au moins deux types de défauts : les lacunes et les interstitiels (cf. figure III.2).

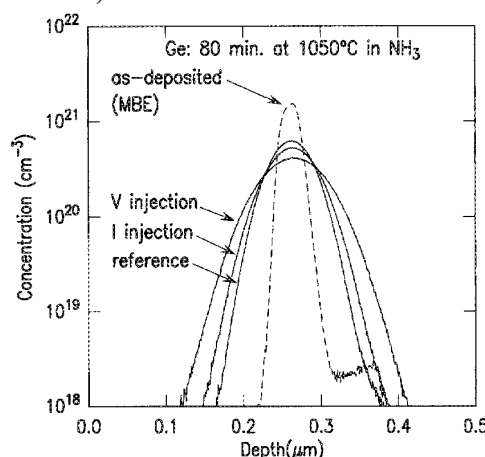


FIG. III.2 – Cette figure provient de l'article de Fahey *et al.* [102] et montre l'augmentation de la diffusion du germanium dans le silicium en présence aussi bien de lacunes que d'interstitiels à 1050°C.

Ces différents résultats sont en accord avec ce qui a été montré au chapitre précédent : en effet, aussi bien les lacunes que les interstitiels ont une énergie de formation compatible avec leur présence dans le matériau. Ils montrent par ailleurs, que ces défauts ont en plus des énergies de migration du même ordre. Ils restent néanmoins des interrogations : est-ce que les lacunes et les interstitiels sont les seuls médiateurs de la diffusion ? Est-il possible de comprendre les mouvements à l'échelle de l'atome qui expliquent la diffusion ?

Nous nous proposons de répondre à ces questions dans les pages qui suivent, en calculant les énergies de migration des défauts présentés au chapitre précédent. Nous utiliserons pour cela la technique de recherche de chemins (dite NEB) telle qu'elle a été décrite au chapitre I 1.2).

III 1 Mécanismes lacunaires

Dans le cas des défauts lacunaires, nous avons montré que leur énergie de formation est comparable avec celle des autres types de défauts. Un matériau à l'équilibre contient donc, entre autre, des

lacunes. Dans l'optique d'étudier la dynamique de vieillissement des défauts, et puisque les lacunes sont majoritairement créées seules, nous commencerons par nous intéresser aux étapes élémentaires de la migration d'une mono-lacune, d'une part dans un matériau homogène (silicium ou germanium), puis dans un matériau mixte (SiGe). Nous avons aussi montré que les lacunes abaissent leur énergie en se regroupant en agrégats. Nous étudierons donc ensuite la dynamique du déplacement pour l'agrégat le plus petit : la bi-lacune. Une extension à des agrégats plus gros sera proposée au chapitre suivant (cf. page 115).

III 1.1) Mouvement d'auto-diffusion dans Si ou Ge

L'auto-diffusion lacunaire dans un matériau pur consiste en une suite de déplacements mono-atomiques d'une longueur proche de celle de la liaison inter-atomique : un atome voisin d'une lacune vient prendre sa place.

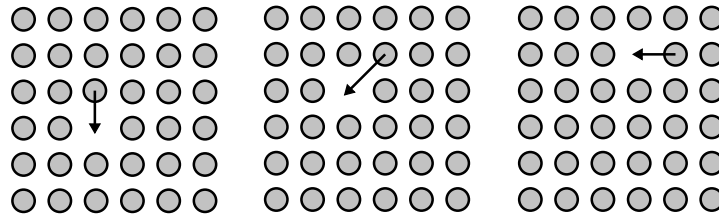


FIG. III.3 – Ce schéma illustre en 2 dimensions l'autodiffusion lacunaire dans un matériau.

On peut caractériser cette auto-diffusion lacunaire, en première approximation, par la connaissance de la barrière qu'il faut franchir pour qu'un atome voisin d'une lacune vienne prendre sa place. Dans le cas de la lacune, l'état de charge intervient de façon importante sur cette valeur. Nous nous limiterons ici à l'étude des lacunes neutres (car nous étudions des matériaux non dopés).

Une récente publication de G.D. Watkins [66] expose l'état de l'art au niveau expérimental quant à la mesure de cette énergie de barrière pour la mono-lacune dans le silicium : $E_b^{exp}(\text{Si}) = 0,45 \pm 0,04 \text{ eV}$. La technique employée consiste à relier les cinétiques de capture des lacunes par différents éléments chimiques (O, Ge, Sn, ...) à l'énergie de barrière.

Dans le germanium, où la diffusion est majoritairement lacunaire (cf. ref. [94]), on peut avoir une estimation de l'énergie de barrière en suivant la diffusion de marqueurs radioactifs ^{71}Ge . Cette technique de marqueurs radioactifs est possible dans le germanium, contrairement au silicium, du fait d'un temps de demi-vie assez long. Ceci donne accès à l'énergie d'activation, dont il faut retirer l'énergie de formation pour obtenir la barrière ($E_a = E_f + E_b$). Différents travaux expérimentaux ont donné des résultats concordant quant à l'énergie d'activation : $E_a^{exp} = 3,1 \text{ eV}$ d'après l'article de Werner [94] (en bon accord avec les résultats présentés dans d'autres articles, notamment celui de Strohm *et al.* [101] ou celui de Widmer *et al.* [103]). Cependant, l'énergie de formation est assez mal connue expérimentalement (cf. chapitre II 1.1)), ce qui laisse une grande plage possible, d'environ 1 eV, pour la valeur d'énergie de migration. On peut utiliser, dans ce cas, une valeur pour E_f calculée *ab initio* : pour un calcul d'une lacune dans 216 atomes avec un maillage $2 \times 2 \times 2$ ($E_f = 2,71 \text{ eV}$), on obtient $E_b^{exp}(\text{Ge}) = 0,4 \text{ eV}$.

Ces valeurs de barrières, obtenues expérimentalement, dans le silicium et dans le germanium, peuvent être calculées complètement par *ab initio* en utilisant un algorithme de recherche de chemin.

Cas de la lacune dans le silicium

Nous avons appliqué l'algorithme NEB au déplacement d'une lacune sur une distance inter-atomique dans une boîte de 215 siliciums (au point Γ). Les positions initiales et finales ont été relaxées dans la géométrie de plus basse énergie de la lacune. Le résultat du calcul NEB est représenté sur la figure III.4.

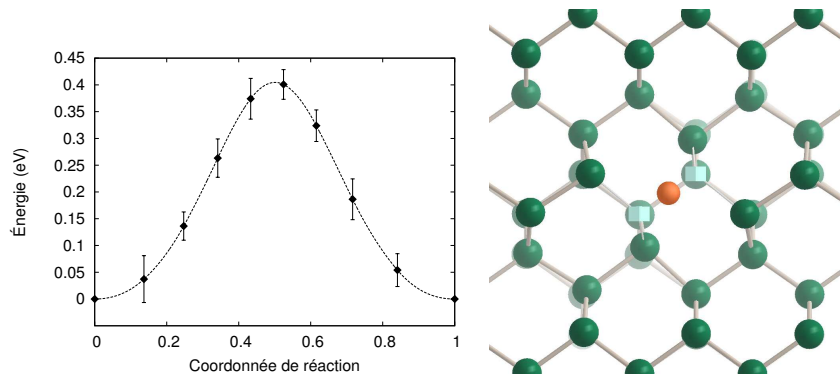


FIG. III.4 – Variations de l'énergie issues du calcul NEB du déplacement d'une simple lacune dans Si. Les barres d'erreur représentent le maximum des forces normales au chemin appliquées aux atomes. La vue de droite représente la position au col. Les deux petits cubes correspondent à des positions inoccupées de la maille de silicium ; l'atome de silicium qui bouge est signalé par une couleur différente.

On y constate que le mouvement d'un silicium d'un site à un autre est bien représenté par une unique barrière. La position précise du col est ensuite obtenue en effectuant une relaxation DIIS à partir de la configuration d'énergie extrême obtenue par NEB, comme défini au chapitre I 1.2). Ceci donne une barrière de $E_b^{\text{Si}} = 0,28\text{eV}$ qui se confirme par un calcul testant la convergence en points k ($E_b^{\text{Si}} = 0,22\text{eV}$ pour un calcul à 215 atomes et un maillage $2 \times 2 \times 2$). Pourtant, la valeur de la barrière obtenue directement par NEB est $E_b^{\text{Si}} = 0,40\text{eV}$. La variation importante d'énergie entre le calcul NEB et le calcul DIIS vient d'un changement de géométrie au niveau de deux premiers voisins de l'atome qui se déplace. Ceci est représenté sur la figure III.5, l'amplitude maximum des mouvements étant de $0,09\text{\AA}$. Le mouvement de ces deux atomes vient augmenter la symétrie du point col, les quatre premiers voisins de l'atome mobile devenant alors équivalents. Cette variation de géométrie pourrait remettre en cause l'identification entre le col obtenu par NEB et le col obtenu après relaxation. Dans la suite de ce travail, nous conserverons néanmoins la valeur obtenue mais il serait intéressant de vérifier que le chemin vers le point col DIIS ne présente pas de barrière supplémentaire.

Récemment, des calculs *ab initio* ont été menés dans des approximations différentes :

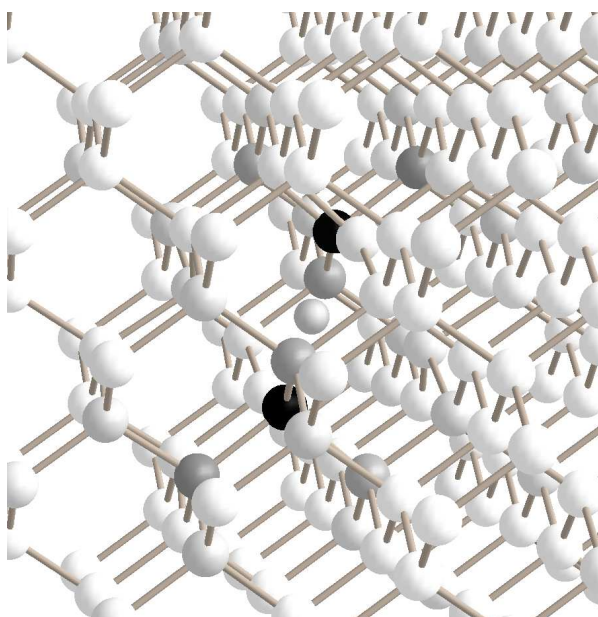


FIG. III.5 – Représentation des variations de la géométrie entre le calcul NEB et le calcul DIIS pour la position col du déplacement de la mono-lacune dans le silicium. L'amplitude maximum des mouvements est de 0,09Å. Plus les sphères sont sombres, plus les atomes se sont déplacés.

- Kumeda *et al.* [50] en 2001 ont obtenu une valeur de barrière de 0,58eV. Les géométries cols sont issues d'un calcul en liaisons fortes et relaxées dans des boîtes de 216 sites au point Γ dans le cadre de la DFT-GGA avec la fonctionnelle BLYP.
- El-Mellouhi *et al.* [48] en 2004 ont obtenu une barrière de $0,40 \pm 0,02$ eV. L'état de transition a été obtenu en utilisant la méthode NEB. Le calcul des forces est effectué en base localisée (code SIESTA).

Les différentes valeurs proposées ici sont rappelées dans le tableau III.1

216 sites	Énergies de barrière	Énergies d'activation
point Γ	0,28eV	3,80eV
$2 \times 2 \times 2$	0,22eV	4,03eV
Γ (BLYP - $E_c = 160$ eV) ^a	0,58eV	3,93eV
Base simple- ζ ^b	0,40eV	

TAB. III.1 – Résultats des tests de convergence pour le calcul de l'énergie de barrière du mouvement de la lacune dans le silicium (partie gauche du tableau) et pour l'énergie d'activation (partie droite). Les valeurs notées ^a sont tirées de l'article de Kumeda *et al.* [50] et celles notées ^b de celui de El-Mellouhi *et al.* [48].

La différence importante obtenue dans l'estimation de la barrière du mouvement lacunaire dans Si

entre les travaux de Kumeda et les nôtres peut provenir de problèmes numériques, les fonctionnelles utilisées étant différentes et leur méthode de recherche de cols ne donnant que des majorants. Par contre la différence avec les travaux de El-Mellouhi peut provenir du fait que le calcul NEB ne correspond pas à la position relaxée ensuite par DIIS comme nous l'avons obtenu.

Cas de la lacune dans le germanium

Nous avons effectué des calculs similaires pour estimer la barrière d'auto-diffusion du germanium par mouvement lacunaire. Nous avons montré au chapitre précédent qu'une boîte de 64 sites était suffisante pour estimer la formation de la lacune dans le germanium. Le calcul NEB, pour rechercher le col, a donc été effectué sur des géométries à 63 atomes avec le seul point Γ pour l'intégration dans la zone de Brillouin. L'énergie de coupure est fixée à $\simeq 408\text{eV}$ (30Ry). La géométrie du col obtenue est identique à celle obtenue pour le silicium (après la relaxation par DIIS) : le col représente un point de grande symétrie, dès le calcul NEB.

Différents calculs de convergence ont ensuite été menés pour le point col, comme le rapporte le tableau III.2. La barrière est rapidement convergée dans des boîtes à 64 sites : un maillage $2 \times 2 \times 2$ suffit pour donner une valeur avec 6% d'écart par rapport à la valeur la mieux convergée (c'est-à-dire, celle avec un maillage $4 \times 4 \times 4$). Par contre, l'énergie d'activation (qui correspond à l'énergie de formation du point col) converge moins vite. En particulier, une boîte de 216 sites avec le seul point Γ ne permet pas d'estimer précisément l'énergie d'activation, car comme nous l'avons montré au chapitre précédent, la part due à l'énergie de formation n'est pas convergée dans ces conditions. En cela, le germanium est assez différent du silicium, puisque dans ce dernier, une boîte de 64 sites ne donne ni les bonnes énergies (E_a ou E_f), ni la bonne géométrie.

	<i>Énergies de barrière</i>		<i>Énergies d'activation</i>	
	64 sites	216 sites	64 sites	216 sites
point Γ	0,58eV	0,21eV	1,61eV	2,29eV
$2 \times 2 \times 2$	0,23eV		2,72eV	
$3 \times 3 \times 3$	0,24eV		2,98eV	
$4 \times 4 \times 4$	0,24eV		3,01eV	

TAB. III.2 – Résultats des tests de convergence pour le calcul de l'énergie de barrière du mouvement de la lacune dans le germanium (partie gauche du tableau) et pour l'énergie d'activation (partie droite). La notation $n \times n \times n$ correspond à un maillage de Monkhorst-Pack de la zone de Brillouin. Les calculs ont été effectués à partir de la géométrie obtenue par calcul NEB avec 63 atomes et le point Γ et correspondent à des configurations relaxées par DIIS.

L'accord sur l'énergie d'activation entre les résultats expérimentaux cités précédemment et les résultats convergés du calcul *ab initio* est très bon. Ceci confirme les résultats du chapitre précédent que pour le germanium, la convergence d'un système lacunaire est obtenue d'abord par une bonne intégration de la zone de Brillouin et qu'alors une boîte de 64 sites est suffisante.

À retenir III.1 Les mouvements lacunaires simples dans le silicium et dans le germanium sont de même nature et la géométrie du col est identique dans les deux cas : c'est un point de grande symétrie. De même, les énergies de barrière mises en jeu sont quasiment les mêmes : $E_b^{ab\ initio}(\text{Si}) = 0,22\text{eV}$ et $E_b^{ab\ initio}(\text{Ge}) = 0,24\text{eV}$.

La grande différence sur la diffusivité lacunaire observée expérimentalement dans Si et dans Ge est due uniquement au terme d'énergie de formation, augmentant l'énergie d'activation dans le silicium : $E_a^{ab\ initio}(\text{Si}) = 4,03\text{eV}$ ($E_a^{exp}(\text{Si}) = 4,14\text{eV}$ [93]) et $E_a^{ab\ initio}(\text{Ge}) = 3,01\text{eV}$ ($E_a^{exp}(\text{Ge}) = 3,01\text{eV}$ [94]).

III 1.2) Mouvement d'échange et de capture/séparation dans SiGe

Maintenant que nous avons vu comment caractériser les étapes élémentaires de la diffusion dans un matériau homogène (silicium ou germanium), nous allons nous intéresser au même mouvement dans un matériau mixte silicium-germanium et plus particulièrement à la diffusion du germanium dans le silicium par médiateur lacunaire.

Le système considéré est constitué d'une boîte de silicium contenant un germanium et une lacune, contrainte sur la maille du silicium. Ces paramètres permettent de traiter la diffusion dans les cas où le germanium est très dilué dans du silicium. Contrairement au phénomène d'auto-diffusion, l'échange d'un atome et d'une lacune n'est pas suffisant pour décrire le mouvement diffusif dans son ensemble. Il est nécessaire de prendre en compte, en plus, le phénomène de capture et de séparation de la lacune par l'atome qui diffuse. En effet, le mouvement d'échange permet seulement au germanium de faire des aller-retours entre deux sites.

Mouvement d'échange lacune-germanium dans Si

La barrière de ce mouvement est obtenue comme précédemment pour le silicium ou le germanium à l'aide de la procédure définie page 35. La super-cellule contient 62 siliciums et 1 germanium. Seul le point Γ est utilisé et l'énergie de coupure est fixée à $\simeq 340\text{eV}$ (25Ry). Les résultats de l'étude de convergence, rassemblés dans le tableau III.3, présentent deux caractéristiques :

- L'énergie pour des boîtes de 216 n'est pas forcément convergée. La valeur obtenue à $216-2 \times 2 \times 2$ est cependant une bonne approximation, puisque l'énergie d'interaction entre répliques entre un calcul dans une boîte de 64 et celui dans une boîte de 216 n'est que de 0,02eV. Nous utiliserons donc par la suite cette valeur obtenue à $216-2 \times 2 \times 2$.
- La géométrie du col est un point de haute symétrie, les quatre plus proches atomes du germanium étant équivalents. Le mouvement d'échange entre un germanium et une lacune dans le silicium fait passer le système d'un état de symétrie brisée (effet Jahn-Teller pour une paire germanium-lacune, cf. chapitre précédent) à un autre état équivalent en transitant par un état de plus haute symétrie.

	Énergies de barrière		Énergies d'activation	
	64 sites	216 sites	64 sites	216 sites
point Γ	0,43eV	0,43eV	3,16eV	3,83eV
$2 \times 2 \times 2$	0,22eV	0,27eV	3,58eV	3,90eV
$3 \times 3 \times 3$	0,25eV		3,74eV	

TAB. III.3 – Résultats des tests de convergence pour le calcul de l'énergie de barrière du col de l'échange germanium/lacune dans du silicium (partie gauche du tableau) et pour l'énergie d'activation du mouvement d'échange (partie droite). La notation $n \times n \times n$ correspond à un maillage de Monkhorst-Pack de la zone de Brillouin. Les calculs ont été effectués à partir de la géométrie obtenue par calcul NEB avec 63 atomes et le point Γ et correspondent à des configurations relaxées par DIIS.

On constate que la présence d'un germanium dans le silicium n'augmente pas significativement la barrière d'échange de la lacune qui était dans le germanium massif de 0,24eV et de 0,22eV dans le silicium massif et qui passe à 0,27eV dans le silicium en présence d'un germanium.

Nous appellerons dans la suite ce mouvement d'échange un *11-mouvement* du fait que la lacune passe d'une position premier voisin à une autre position premier voisin de l'atome dont on cherche la diffusion (ici du germanium).

Mouvement de capture/séparation lacune-germanium dans Si

Après avoir vu l'échange germanium/lacune, nous allons étudier les mouvements d'échange silicium/lacune en présence d'un germanium plus ou moins loin. Ceci permet de caractériser le profil d'énergie d'un mouvement de séparation ou de capture impliquant plusieurs pas d'échange de la lacune. Dans la suite, nous nommerons *nm-mouvement* les échanges silicium/lacune qui font passer la lacune du $n^{\text{ième}}$ voisin du germanium au $m^{\text{ième}}$ voisin. Par exemple, le saut correspondant à la formation d'une paire lacune / germanium sera noté 21-mouvement.

Afin de réduire le temps de calcul, les positions de la lacune seule dans le silicium et le col de l'échange associé sont prises comme points de départ pour les calculs impliquant un germanium. Dans ces boîtes, un silicium est substitué par un germanium et la géométrie est relaxée par DIIS. Bien sûr cette méthode donne des résultats aussi précis que les précédents mais ne garantit pas que les points cols calculés se trouvent sur le chemin de diffusion. Cependant, tous les calculs précédents ont montré que la substitution d'un silicium par un germanium modifie l'énergie et la géométrie locale mais pas la forme des cols, ce qui vient justifier cette démarche.

Nous avons vu au chapitre II 1.2) qu'un calcul impliquant une lacune dans du silicium dans une boîte de 64 sites donne une géométrie erronée (pas d'effet Jahn-Teller). Nous utiliserons donc des boîtes de 216 sites pour les calculs. Même si l'énergie de formation n'est pas vraiment correctement estimée avec le seul point Γ , les barrières sont correctes : par exemple, pour la barrière du mouvement lacunaire dans

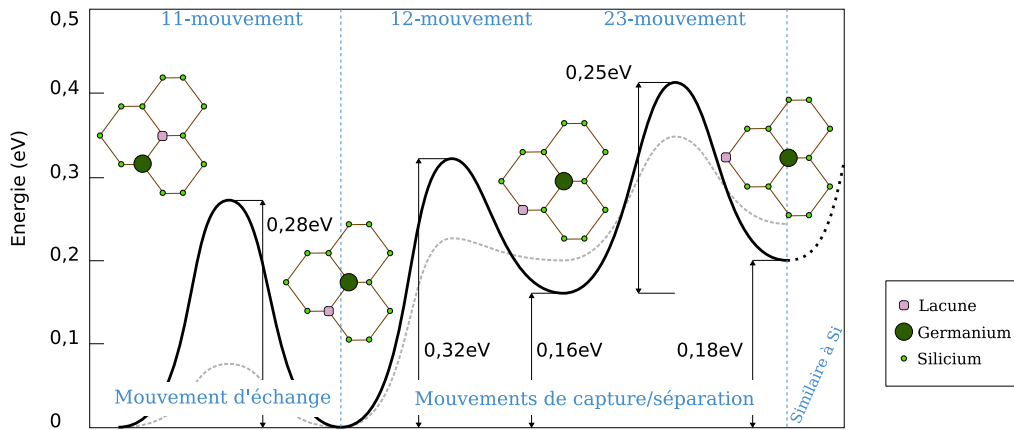


FIG. III.6 – Évolution de l'énergie pour des mouvements d'une lacune autour d'un germanium en substitution dans du silicium. Les points extrema ont été calculés dans des boîtes de 216 sites avec le point Γ , sauf dans le cas de l'échange. L'étalement des coordonnées en x n'a pas de signification physique et la courbe qui relie les points extrema, est un simple guide et ne résulte d'aucun calcul. La courbe représentée en pointillée correspond au calcul de Ramanarayanan *et al.* [104].

le silicium, $\delta E_b = 0,06\text{eV}$ entre un calcul au point Γ et un calcul avec un maillage $2 \times 2 \times 2$. Pour des raisons de temps de calculs nous nous limiterons donc à des boîtes avec 215 atomes et le point Γ .

La figure III.6 présente les résultats des calculs. On peut constater que la lacune ne perçoit plus la présence du germanium dès qu'elle se situe en troisième voisin. Or la lacune doit passer par la position en troisième voisin pour pouvoir tourner autour d'un germanium du fait de la géométrie du réseau du silicium (les plus petits chemins fermés sont des hexagones). Ainsi, lors de sa diffusion, le germanium ne peut pas garder la lacune captive, et on s'attend à ce que le mécanisme ait lieu par une suite d'échanges, de séparations avec diffusion en volume de la lacune et capture d'une nouvelle lacune.

Comme le phénomène de diffusion proposé est complexe, la grandeur macroscopique décrivant la diffusion du germanium dans le silicium par médiation lacunaire (c'est-à-dire, l'énergie de migration effective) ne pourra être tirée de la connaissance de l'ensemble des barrières élémentaires que grâce à un calcul Monte Carlo (calcul qui n'a pas été réalisé faute de temps).

Une étude similaire a été proposée par Ramanarayanan *et al.* [104], dans laquelle les auteurs ont effectué les calculs *ab initio* en ondes planes dans des boîtes de 64 sites avec un maillage $2 \times 2 \times 2$ et $\simeq 270\text{eV}$ (20Ry) de cut-off. Ils ont étudié la dépendance avec la concentration en germanium et ont effectué les calculs Monte Carlo pour obtenir l'énergie effective de migration. Toutefois, comme nous l'avons vu, l'utilisation de boîtes de 64 atomes pour calculer des énergies dans le silicium sous-estime de quelques dixièmes d'électron-volts. C'est pourquoi, nous avons refait les calculs *ab initio* avec des paramètres différents. Nos résultats sont cohérents avec les leurs quant au comportement du mécanisme d'échange/capture/séparation : nous obtenons toujours la séparation de la lacune du germanium au troisième voisin. Cependant, les énergies de barrières étant assez différentes, il serait

intéressant de voir comment les coefficients de diffusion sont modifiés en effectuant des simulations Monte Carlo.

Il serait intéressant, en outre, d'étudier l'effet de la concentration en germanium sur l'évolution du profil d'énergie.

III 1.3) Un exemple de mouvement au second voisin : le déplacement de la bi-lacune dans Si

La première partie de l'étude des mécanismes de diffusion lacunaire s'est concentrée sur des médiateurs mono-lacunaires. Or, deux lacunes qui se rencontrent forment un composé stable, la bi-lacune. Il convient d'étudier ses mécanismes de diffusion. Le mouvement élémentaire d'une bi-lacune d'une distance inter-atomique correspond au déplacement physique d'un atome de silicium jusqu'au second voisin (cf. le schéma III.7).

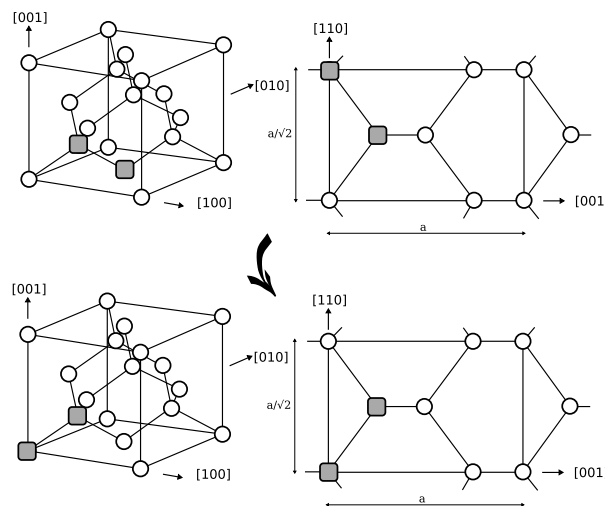


FIG. III.7 – Schéma représentant le déplacement d'une bi-lacune d'une distance d'une liaison inter-atomique. Ce mouvement correspond au déplacement d'un silicium sur deux distances inter-atomiques.

Une première approche a été proposée par Hwang *et al.* [105] en *ab initio* DFT-LDA en ondes planes (avec le code CPMD), dans des boîtes de 216 sites au point Γ . Leur algorithme de recherche de chemin est un algorithme simplifié. En effet, l'atome de silicium qui se déplace dans une direction $[110]$ ne peut alors relaxer que selon z uniquement. De même, pour éviter les mouvements globaux de la boîte, les atomes sur le bord ne peuvent pas relaxer. Le mouvement obtenu est un mouvement direct (c'est-à-dire sans minimum intermédiaire) dont l'énergie de migration est de 1,36eV. Cependant, les contraintes sur la relaxation de la géométrie sont importantes et ne garantissent pas la validité du col trouvé, seulement que la valeur obtenue correspond à un majorant. Nous nous proposons donc d'étudier ce mouvement plus en détail.

La technique employée consiste de nouveau à utiliser le calcul NEB pour chercher le chemin d'énergie minimum. Les calculs ont été effectués dans des boîtes de 216 sites au point Γ .

Le chemin obtenu n'est pas un chemin direct au sens strict du terme. Il existe une position intermédiaire dont la barrière de retour est très faible (23meV). La structure de l'évolution de l'énergie forme donc un large plateau autour de la position col, comme illustré sur la figure III.8. La stabilité de cet état intermédiaire n'est toutefois pas assurée au vue de la précision des calculs *ab initio* effectués. De plus, la très faible barrière obtenue permet d'affirmer que l'énergie thermique sera rapidement suffisante pour rendre cet état instable.

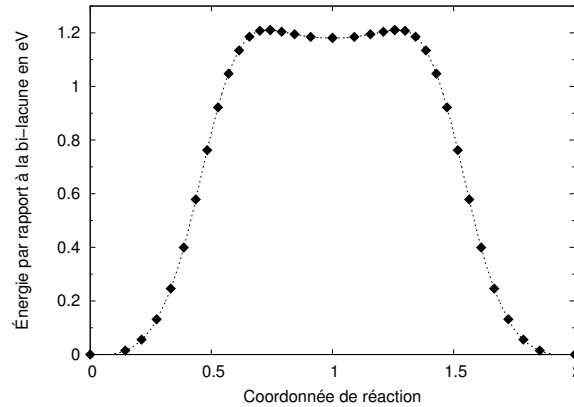


FIG. III.8 – Évolution de l'énergie lors du mouvement d'une bi-lacune. Les points représentent les énergies de boîtes effectivement calculées pendant le processus NEB, la courbe continue ne sert que de guide. Le calcul a d'abord été fait avec 8 points intermédiaires pour la coordonnée de réaction r variant de 0 à 2, ensuite la partie pour $r \in [0; 1]$ a été recalculée avec plus de points, la partie $r \in [1; 2]$ étant simplement représentée par symétrie.

Géométriquement, la position médiane, est hors du plan ($\bar{1}10$). Elle est représentée sur la figure III.9. Il existe donc deux chemins dégénérés passant de part et d'autre du plan ($\bar{1}10$). Ceci montre la limite de l'approche utilisée par Hwang *et al.* dans la recherche de col, puisqu'ils ont dû imposer que le silicium se déplaçant reste dans le plan. Les énergies obtenues sont les suivantes :

- la position médiane est à 1,19eV au-dessus de la position bi-lacunaire ;
- le col entre la position médiane et la position bi-lacunaire est à 1,21eV.

Le déplacement de la bi-lacune est donc un déplacement particulier, bien différent du mouvement de deux mono-lacunes. Une poursuite intéressante de ce travail consisterait à regarder si le même effet apparaît dans le germanium seul. Une première partie de la réponse peut être apportée en regardant ce que le point col de la bi-lacune dans le silicium donne dans le germanium. Ce calcul (effectué dans 216- Γ et $E_c = 400$ eV) montre que la position de l'atome hors du plan est instable et relaxe vers une position médiane dans le plan du mouvement. Le germanium a donc un comportement différent du silicium sur ce point précis. Néanmoins un calcul NEB complet reste nécessaire pour bien caractériser le mouvement bi-lacunaire dans le germanium.

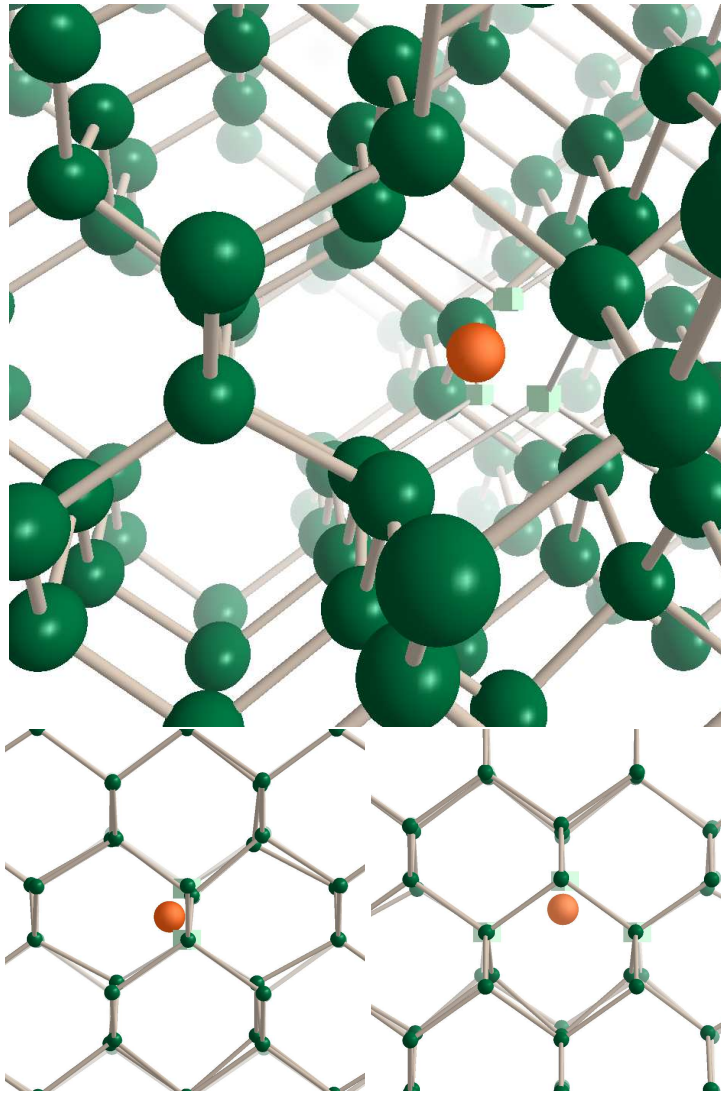


FIG. III.9 – Représentation géométrique de la position du point médian du saut de la bi-lacune. Le silicium qui se déplace est signalé par une couleur différente. Les positions des sites inoccupés sont signalées par des cubes.

III 1.4) Conclusions

Nous avons vu que dans un matériau homogène Si ou Ge, la lacune diffuse avec une énergie de barrière faible ($\simeq 0,2\text{eV}$). Cette faible énergie de barrière est compensée par une importante énergie de formation (cf. chapitre II 1), ce qui donne des énergies d'activation pour la diffusion mono-lacunaire dans Si et Ge de respectivement $4,0\text{eV}$ et $3,0\text{eV}$. Ces valeurs sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales.

Au contraire, dans un matériau mixte SiGe, la lacune rencontre des barrières plus importantes (entre $0,2$ et $0,3\text{eV}$). De plus, nous avons montré que la diffusion lacunaire du germanium dans le silicium suit un schéma de captures/séparations dont l'énergie d'activation effective reste encore à déterminer par intégration Monte Carlo des différentes barrières obtenues.

Enfin l'agrégat le plus petit, c'est-à-dire la bi-lacune, est une espèce très lente dans le silicium, avec un mouvement caractérisé par une énergie de barrière de $\simeq 1,2\text{eV}$. Ce mouvement est un mouvement particulier dont l'état « deux lacunes séparées par un silicium » n'est pas une étape intermédiaire stable.

	Si	Ge	SiGe
mono-lacune	$E_b^{\text{Si}} = 0,22\text{eV}$ ($216-2 \times 2 \times 2$)	$E_b^{\text{Ge}} = 0,24\text{eV}$ ($64-4 \times 4 \times 4$)	$0,22\text{eV} < E_b^{\text{SiGe}} < 0,32\text{eV}$ ($216-1 \times 1 \times 1$)
bi-lacune	$E_b^{\text{Si}} = 1,21\text{eV}$ ($216-1 \times 1 \times 1$)		

TAB. III.4 – Récapitulatif des énergies de barrières des mouvements lacunaires élémentaires dans Si, Ge et SiGe. Les informations données entre parenthèses correspondent aux paramètres de calcul *ab initio*. Enfin, il convient de noter que la case pour SiGe donne l'encadrement des barrières rencontrées durant le mouvement et non un encadrement de la barrière effective résultante.

III 2 Mécanismes interstitiels

Nous avons vu au chapitre II 2, que les interstitiels ont un coût de formation qui rend leur présence dans le matériau aussi probable que les lacunes. Nous allons voir dans quelle mesure ils assurent aussi la diffusion. Nous expliquerons en détail les types de mécanismes existants puis nous comparerons les particularités de ces mécanismes dans le silicium pur et dans le silicium contenant un germanium interstitiel.

Il existe différentes classifications des mécanismes de diffusion interstitielle. Dans la diffusion par paire, représentée dans la figure III.10-a, deux atomes partagent un même site du réseau. La diffusion est assurée par la séparation et la recombinaison de ce défaut sur un site voisin. Un autre mécanisme, nommé *kick-out*, a été proposé par Gösele *et al.* [106, 107]. Il consiste à remplacer une impureté substitutionnelle par un atome interstitiel provenant du massif. L'atome d'impureté peut alors diffuser à son tour de sites interstitiels en sites interstitiels avant de chasser un atome du massif et revenir en substitution (comme indiqué sur la figure III.10-b).

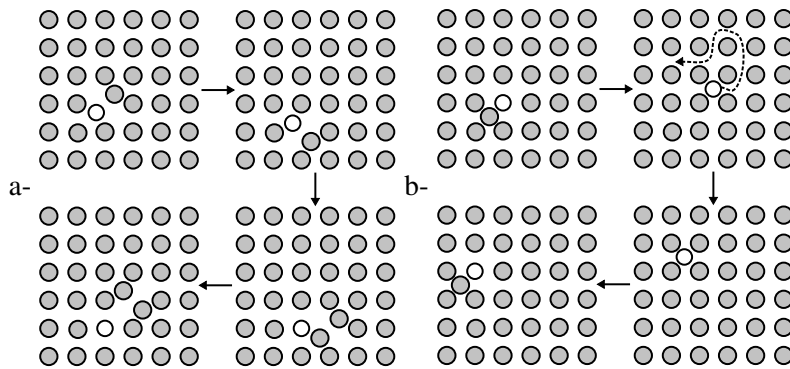


FIG. III.10 – Schémas 2D illustrant la diffusion interstitielle dans deux cas, a- mécanisme de paire et b- mécanisme de *kick-out*.

III 2.1) Description des différents types de mouvements interstitiels

Nous présentons ici l'ensemble des mouvements permettant de relier les interstitiels étudiés au chapitre II 2 entre eux. Cette étude est une étude exhaustive des liens possibles existants entre les interstitiels de plus basse énergie des matériaux silicium et silicium avec un atome germanium. L'étude dans SiGe est complètement originale, alors que les résultats présentés ici dans le silicium s'appuient à la fois sur ceux publiés dans la littérature et sur des calculs que nous avons effectués.

Nous réutiliserons la figure du chapitre précédent représentant les positions idéales des défauts interstitiels. Par souci de commodité, nous la faisons figurer à nouveau pour illustrer les mouvements qui nous intéressent. Cette figure met en avant, une façon de découper l'espace en zones. En prenant quatre sites de substitution du même sous réseau CFC du silicium (représentés par quatre grosses sphères

mates dans la figure III.11), on forme un tétraèdre que nous appelons *pyramide* dans la suite. Cette pyramide contient un ensemble de positions interstitielles dissociées et hexagonales. On peut augmenter le volume de cette pyramide sans pour autant rajouter de sites interstitiels en prenant la forme délimitée par les quatre sites de la pyramide et les six sites premiers voisins deux à deux. Nous appelons ce nouveau volume le *groupe de 10* (symbolisé sur la figure par dix grosses sphères). C'est un volume connu dans la maille diamant puisqu'il constitue le plus petit volume dont les arêtes sont des liaisons premiers voisins. Il a aussi la particularité de former une partition de l'espace (plus précisément, c'est un sous-groupe de ce groupe de 10 duquel on a retiré 2 sommets, comme le montre le schéma b) de la figure III.11 qui forme une partition). Ce dernier point permet de réduire l'étude des mouvements interstitiels du cristal en deux catégories : les mouvements à l'intérieur du groupe de 10 et ceux aux frontières.

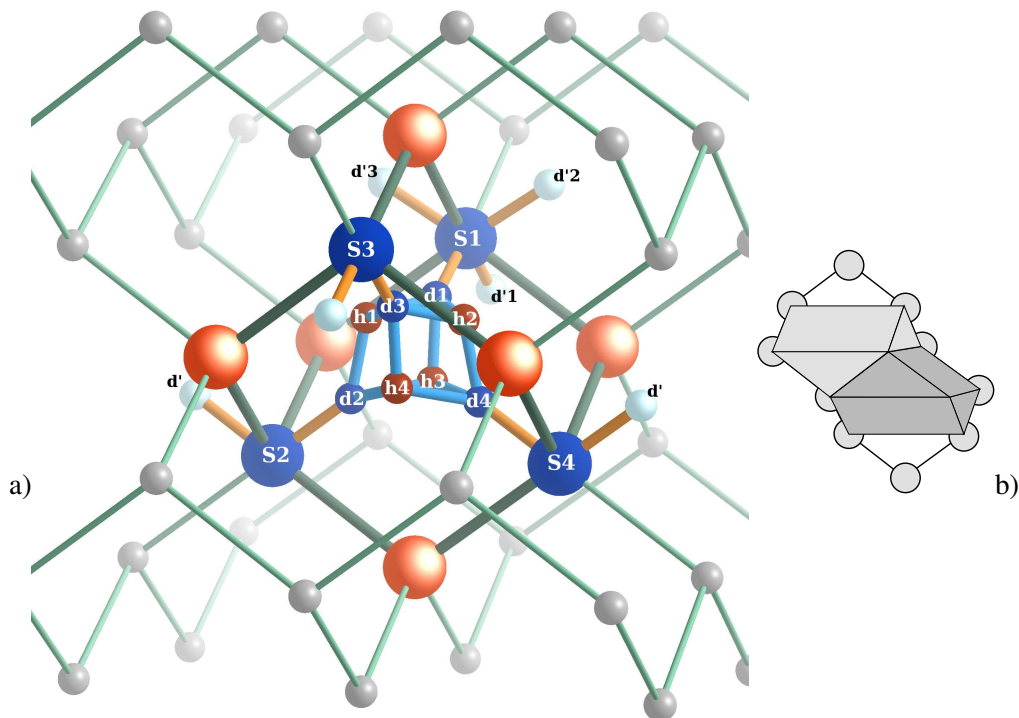


FIG. III.11 – Représentation schématique des positions idéales des différents interstitiels dans la maille de silicium. Les sphères étiquetées par une lettre minuscule représentent les positions interstitielles alors que celles étiquetées avec une capitale figurent la maille diamant. Les sites notés d (pour *dumbbell*) correspondent aux sites des interstitiels dissociés [110]. Ceux notés h correspondent aux positions des interstitiels hexagonaux. Les lettres modifiées par un prime symbolisent des positions interstitielles n'appartenant ni à la pyramide ni au groupe de 10. Les sites notés S sont des sites de substitution.

Il existe deux types d'interstitiels de basse énergie de formation, aussi bien dans Si que dans SiGe : les interstitiels dissociés [110] (dit *dumbbell*) et les interstitiels hexagonaux. La recherche de mouvements entre ces défauts permet de dégager trois types de mouvements différents :

- un mouvement *dumbbell*-hexagonal (noté *dh-mouvement*) ;

– un mouvement de petite amplitude à l'intérieur du bassin d'énergie de deux sites hexagonaux dégénérés (noté *b-mouvement*, *b* pour bassin) ;

– un mouvement de grande amplitude entre sites hexagonaux non dégénérés (noté *hh-mouvement*).

On constate d'autre part qu'il n'existe pas de mouvement direct (c'est-à-dire caractérisable par une barrière énergétique unique) entre deux positions interstitielles dissociées. Ces différentes caractéristiques sont résumées dans le tableau III.5.

	interstitiel dissocié [110]	hexagonal ^a	hexagonal ^b
interstitiel dissocié [110]		<i>dh-mouvement</i>	
hexagonal ^a	<i>dh-mouvement</i>	<i>hh-mouvement</i>	<i>b-mouvement</i>
hexagonal ^b		<i>b-mouvement</i>	

TAB. III.5 – Dénomination des mouvements interstitiels. Le site hexagonal noté ^a est un site du même groupe de 10 que l'interstitiel dissocié, alors que le site hexagonal noté ^b est un site d'un groupe de 10 voisin, correspondant à la position dégénérée du site noté ^a. Les cases vides correspondent à une absence de mouvement direct.

Avant d'entrer dans le détail de ces mouvements pour le silicium et SiGe, nous allons illustrer et préciser à l'aide de la figure III.11 quelques caractéristiques communes.

Mouvement dumbbell-hexagonal

Ce mouvement fait passer d'un interstitiel dissocié [110] à un interstitiel hexagonal. En se référant à la figure III.11, on peut citer comme exemple un état interstitiel dissocié où les sites d1 et d'1 sont occupés (le site substitutionnel associé S1 est bien sûr vide). Cet état peut transiter suivant un *dh-mouvement* si l'atome du site d1 va occuper le site h1 (ou bien h2 ou h3) et que l'atome du site d'1 revient en position substitutionnelle sur le site S1.

C'est un mouvement concerté où deux atomes bougent en même temps sur des distances importantes de plus de 1Å (en opposition aux autres atomes alentour qui ne subissent que des relaxations sans changement de site). Il s'apparente à la classe des mouvements de paire telle que décrite au début de cette partie.

C'est enfin un mouvement qui est à la fois un mouvement interne à un groupe de 10 (dans l'exemple ci-dessus, c'est l'atome du site d1 qui va vers h1) et qui s'effectue à la frontière, permettant l'échange d'atomes entre des groupes de 10 (c'est l'atome du site d'1 qui se déplace en position S1 par exemple).

Mouvement hexagonal-hexagonal

C'est un mouvement d'échange interne à un groupe de 10. Il existe en effet 4 sites hexagonaux à l'intérieur d'un tel groupe et le passage d'un de ces quatre sites vers l'un des trois autres constitue un *hh-mouvement*.

Le col d'un tel mouvement est une position assez proche de la position tétraédrique qui se trouve au centre du groupe de 10.

Mouvement de bassin

La position d'interstitiel hexagonal présente une dégénérescence au niveau de sa configuration géométrique, comme il a été rappelé au chapitre II 2.2). Les deux positions stables de l'interstitiels sont alors de part et d'autre de l'hexagone. Comme les faces d'un groupe sont justement des hexagones, les deux positions dégénérées se trouvent chacune dans un groupe de 10 différent. Le mouvement qui relie les deux positions est donc un moyen « naturel » de faire se déplacer un interstitiel d'un groupe de 10 dans un autre.

III 2.2) Particularités de ces mouvements dans le silicium

Nous allons aborder maintenant plus en détail ces mécanismes dans le silicium pur. C'est un point qui a déjà été beaucoup étudié dans la littérature aussi bien au niveau expérimental que numérique.

Sur le plan numérique, plusieurs méthodes ont été utilisées, dont on retiendra en particulier la dynamique moléculaire ou la recherche de chemins par *ab initio*. Cependant, comme la dynamique moléculaire est souvent basée sur des potentiels inter-atomiques, certains défauts interstitiels peuvent apparaître alors que par *ab initio* ceux-ci sont instables ou assez cher en énergie de formation. Par exemple, le potentiel de Stillinger-Weber donne l'interstitiel FCD-I (cf. page 63) comme interstitiel de plus basse énergie. Des travaux comme ceux de Nastar *et al.* [108] ou ceux de Marquès *et al.* [76] ont donc identifié comme chemins préférentiels des chemins de diffusion impliquant cet interstitiel et le défaut interstitiel dissocié [110], ce qui ne correspond pas aux résultats *ab initio*. Ce problème de stabilité relative des interstitiels rencontré dans l'utilisation de potentiels inter-atomiques nous a amené à nous intéresser ici plutôt aux travaux réalisés par *ab initio*.

Mouvements dumbbell-hexagonal

Dans son article de 1999 [77], Needs a effectué une recherche de col *ab initio* pour le type de mouvement *dh* dans le silicium. L'algorithme utilisé est un peu différent du NEB et permet de donner un majorant des énergies de col à 0K. Les calculs ont été effectués dans des boîtes de 512 sites avec un maillage de la zone de Brillouin $2 \times 2 \times 2$ et une énergie de coupure de $\simeq 170\text{eV}$. Les valeurs obtenues sont ensuite corrigées de la différence obtenue entre un calcul $64 \times 2 \times 2$ avec $E_c \simeq 170\text{eV}$ et $E_c \simeq 490\text{eV}$.

L'énergie de barrière d'un *dh*-mouvement dans le silicium est ainsi estimée à $E_b = 0,15\text{eV}$ (en LDA, la valeur étant $E_b = 0,20\text{eV}$ en GGA avec PW91).

Mouvements hexagonal-hexagonal

Dans ce même article, Needs a aussi étudié les mouvements *hh* dans les mêmes conditions de calcul que précédemment, et trouve $E_b = 0,03\text{eV}$ (en LDA) et $E_b = 0,18\text{eV}$ (en GGA avec PW91). Il a aussi montré que la position col du *hh*-mouvement dans le silicium est assez proche d'une position tétraédrique, l'atome interstitiel en position col passant à $0,24\text{\AA}$ du site tétraédrique.

Calculées par Needs dans les mêmes conditions, l'énergie de formation de l'interstitiel dissocié et celle de l'hexagonal sont estimées toutes deux à $E_f = 3,31\text{eV}$ ($E_f = 3,84\text{eV}$ et $E_f = 3,80\text{eV}$ respectivement en GGA), ce qui donne une énergie d'activation du déplacement interstitiel dans le silicium $E_a \simeq 3,3\text{eV}$ (respectivement $E_a \simeq 4,0\text{eV}$ en GGA) pour un déplacement impliquant une suite de *hh*-mouvements et $E_a \simeq 3,5\text{eV}$ (respectivement $E_a \simeq 4,0\text{eV}$ en GGA) pour un déplacement basé sur des *dh*-mouvements. Parallèlement, plusieurs travaux expérimentaux ont permis la mesure de cette énergie d'activation du mouvement interstitiel dans Si. On peut citer notamment, les travaux de Bracht *et al.* [93], donnant $E_a^{\text{exp}} = 4,95\text{eV}$, ou ceux de Masters *et al.* [109], donnant $E_a^{\text{exp}} = 5,15\text{eV}$. Les valeurs obtenues par *ab initio* sont donc nettement en dessous, aussi bien en LDA qu'en GGA. Dans son article, Needs propose les hypothèses suivantes :

- Les mesures expérimentales disponibles ont été faites dans une gamme de 1200K à 1550K, alors que les calculs *ab initio* ne fournissent une information qu'à température nulle. Le comportement des interstitiels pourraient donc changer à plus forte température.
- Les mesures expérimentales donnent des énergies d'activation plus élevées, ce qui pourrait résulter d'un piégeage des interstitiels par des impuretés dans les échantillons (du carbone en particulier).
- Les différences obtenues entre les calculs en LDA et en GGA montrent l'importance de l'effet de corrélation électronique et ni l'une ni l'autre des deux méthodes pourraient ne donner de réponse assez précise dans le calcul des énergies d'activation.

Ces différences d'énergie d'activation obtenues pour les interstitiels entre les mesures expérimentales et les calculs *ab initio* sont à mettre en relation avec la bonne concordance obtenue pour la diffusion lacunaire dans Si, comme nous l'avons montré dans la partie précédente (cf. page 84).

III 2.3) Détails des mécanismes interstitiels dans SiGe

Après avoir vu les mécanismes de diffusion interstitielle dans le silicium pur, nous présentons les résultats d'une étude similaire, où un silicium a été remplacé par un atome de germanium. Le système étudié correspond donc à une boîte de silicium dont le paramètre de maille est celui du silicium pur et qui contient un atome de germanium en interstitiel ou en substitution proche d'un interstitiel de silicium. Un tel système est un bon modèle pour les alliages SiGe à faible concentration en germanium. Les défauts interstitiels les plus stables d'un tel système ont déjà été étudiés au chapitre II 2.2). Il y en a trois : le défaut interstitiel dissocié [110], l'hexagonal de silicium avec un germanium en substitution (noté Si^H) et l'hexagonal de germanium (noté Ge^H). Voyons maintenant les mécanismes élémentaires qui les relient entre eux.

Mouvement dumbbell-hexagonal

Ce mouvement, de type dh , peut faire passer d'un interstitiel dissocié $[110]$ à un interstitiel aussi bien Si^H que Ge^H .

Pour un atome donné d'un interstitiel dissocié, il existe trois positions hexagonales proches. Or seules deux de ces positions sont accessibles en un pas élémentaire. En effet, le mouvement dont les sites sont dans un plan, n'est pas un mouvement direct. Par exemple, sur la figure III.11, le mouvement qui passe de $(d1, d'1)$ peuplés à $(h3, S1)$ peuplés, se décompose en un mouvement en deux étapes, par exemple, de $(d1, d'1)$ à $(h2, S1)$ puis à $(h3, S1)$, ce dernier mouvement étant un hh -mouvement.

Cette décomposition est mise en évidence par un calcul NEB dont le résultat est illustré sur la figure III.12. L'évolution de l'énergie présente deux maxima lors du passage de l'interstitiel dissocié

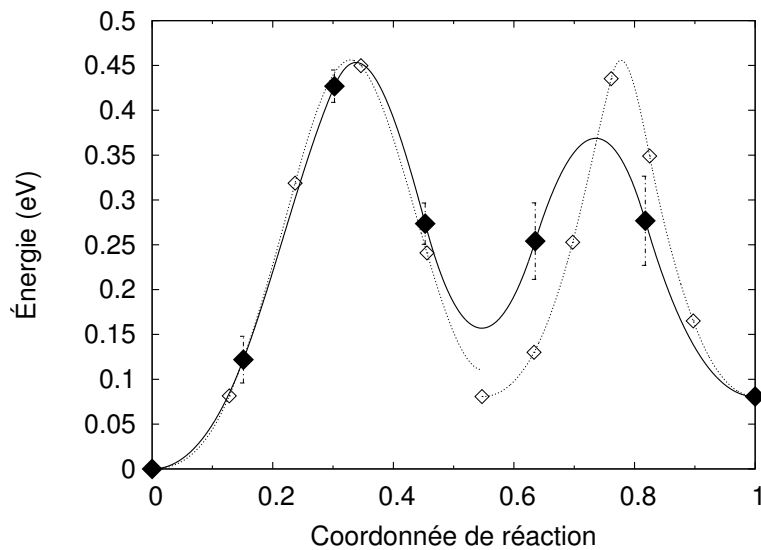


FIG. III.12 – Calcul NEB illustrant la non existence de chemin direct lors d'un mouvement plan de D^{110} vers Si^H . Le système transite par un état Si^H intermédiaire. Les courbes en pointillés correspondent aux résultats pour les mouvements élémentaires associés aux deux étapes du mouvement plan.

vers la position hexagonale alignée. Nous avons superposé les courbes d'évolution énergétique d'un dh -mouvement puis d'un hh -mouvement pour faire apparaître la décomposition du mouvement. Le premier saut, s'identifie assez bien à un dh -mouvement. Cependant, le nombre faible de positions intermédiaires pour la seconde partie du mouvement peut soulever la question de la validité de ce calcul et il serait intéressant d'augmenter le nombre de points. Toutefois en regardant la configuration géométrique de l'état intermédiaire, cette configuration s'identifie bien avec un défaut hexagonal, confortant l'hypothèse qu'un dh -mouvement plan n'est pas direct.

Comme nous l'avons déjà fait remarquer, la particularité des dh -mouvements réside dans le fait que ce sont des mouvements concertés. Dans le cas SiGe , l'élongation de la liaison entre les deux atomes en

valeur absolue est inférieure à 4% pendant tout le mouvement (pour le mouvement de D^{110} vers Si^H). Ceci illustre bien que le mouvement se fait de concert et non un atome qui bouge puis le deuxième.

L'énergie de la barrière à franchir a été calculée et une étude de convergence a été menée. La barrière dans le sens D^{110} vers Si^H est estimée à 0,37eV et la barrière retour à 0,20eV pour un calcul dans 216 sites avec un maillage $2 \times 2 \times 2$ et pour un cut-off de $\simeq 340$ eV. Quant au cas D^{110} vers Ge^H , la barrière est estimée à 0,45eV et la barrière retour à 0,15eV, pour les même conditions de calcul. Les autres valeurs sont données dans le tableau III.6.

D^{110} vers Si^H	64 sites	216 sites
$1 \times 1 \times 1$	0,45eV (2,39eV)	0,36eV (3,18eV)
$2 \times 2 \times 2$	0,41eV (3,54eV)	0,37eV (3,53eV)

D^{110} vers Ge^H	64 sites	216 sites
$1 \times 1 \times 1$	0,57eV (2,51eV)	0,44eV (3,26eV)
$2 \times 2 \times 2$	0,46eV (3,59eV)	0,45eV (3,60eV)

TAB. III.6 – Étude de convergence des énergies de barrières entre D^{110} et Si^H et D^{110} et Ge^H ainsi que des énergies d'activation de la position col (entre parenthèses).

Il est intéressant de noter que la différence d'énergies de formation entre les défauts Si^H et Ge^H ($\Delta E_f = 0,12$ eV) est plus grande que la différence d'énergies des cols à franchir pour arriver à ces défauts en partant d'une position D^{110} : $\Delta E_f^{\text{cols}} = 0,07$ eV.

Mouvement hexagonal-hexagonal

Ce mouvement, de type hh , permet de déplacer un interstitiel (silicium ou germanium) de site hexagonal en site hexagonal à l'intérieur d'une même pyramide. Certains de ces mouvements peuvent entraîner la séparation du germanium et d'un silicium interstitiel. Ceci pourrait faire l'objet d'une autre étude, s'intéressant à la capture/séparation d'un interstitiel silicium par un germanium substitutionnel. Nous nous limiterons cependant ici aux seuls mouvements amenant vers un défaut Si^H ou Ge^H .

Dans le cas de SiGe, il en existe trois sortes différentes :

- L'atome en interstitiel est un germanium (c'est le défaut Ge^H) et il saute vers un autre site h de la même pyramide. Par exemple, un défaut Ge^H sur le site $h1$ a la possibilité d'aller sur un des trois sites $h2$, $h3$ ou $h4$.
- L'atome de silicium occupe un site h (défaut Si^H) et le germanium substitutionnel associé est sur un des trois sommets de la pyramide proche du site h (défaut Si_{Ge}^H , cf. chapitre II 2.2)). Le silicium peut physiquement sauter sur chacun des trois autres sites h à l'intérieur de la pyramide, mais un de ces trois sauts l'amène à se séparer du germanium substitutionnel premier voisin. Ce dernier saut ne sera pas étudié ici. Par exemple, un silicium en $h1$ avec un germanium en substitution sur le site $S3$ pourra aller vers $h2$ ou $h4$. Le saut sur le troisième site h libre correspond quant à lui à une séparation du germanium substitutionnel et du silicium interstitiel.

- L'atome de silicium occupe toujours un site h (défaut Si^H), mais l'atome de germanium associé est sur un des sommets du groupe contenant la pyramide (défaut Si_{Ge}^H). Le silicium peut encore une fois sauter sur chacun des trois autres sites h à l'intérieur de la pyramide, mais deux de ces trois sauts l'amène à se séparer du germanium. Ces deux derniers cas ne seront pas non plus étudiés ici. Par exemple, un silicium sur le site $h1$ alors que le germanium est en substitution sur le site voisin de $S1$ et de $S3$ pourra seulement aller vers le site $h2$. Un mouvement vers les deux autres sites h entraîne en effet une séparation du germanium substitutionnel et du silicium interstitiel.

Les énergies des barrières à franchir ont été calculées dans les cas Ge^H et Si_{Ge}^H (cf. tableau III.7). Le cas Si_{Ge}^H n'a pu être calculé faute de temps. Cependant, les énergies des défauts Si_{Ge}^H et Si_{Ge}^H n'étant différentes que de 0,01eV, nous considérerons qu'il en va de même pour les barrières associées.

On note que les barrières obtenues sont nettement plus faibles que celles des dh -mouvements. Un hh -mouvement impliquant le déplacement d'un défaut Ge^H coûte 0,06eV et celui impliquant un défaut Si^H coûte 0,20eV.

Ge^H	64 sites	216 sites
$1 \times 1 \times 1$	0,24eV (2,49eV)	0,11eV (3,20eV)
$2 \times 2 \times 2$	0,04eV (3,49eV)	0,06eV (3,51eV)

Si_{Ge}^H	64 sites	216 sites
$1 \times 1 \times 1$	0,38eV (2,40eV)	0,25eV (3,19eV)
$2 \times 2 \times 2$	0,18eV (3,48eV)	0,20eV (3,53eV)

TAB. III.7 – Étude de convergence des énergies de barrières et des énergies d'activation (valeurs entre parenthèses) des hh -mouvements.

Il est intéressant de remarquer que les énergies d'activation de ces mouvements sont toutes identiques. Alors que les énergies de formations favorisent l'existence des défauts Si^H au détriment des défauts Ge^H .

C'est un mouvement de type *kick-out* dans le cas où un Si^H vient former un Ge^H avec un germanium en substitution, ce dernier se mettant alors à diffuser par suite de hh -mouvements.

Mouvement bassin-hexagonal

Ce type de mouvement permet à un silicium ou un germanium en position interstitielle hexagonale de passer d'une configuration dégénérée à la configuration dégénérée « jumelle ». Ceci se traduit par un passage d'un défaut Si_{Ge}^H à un défaut Si_{Ge}^H dans le cas d'un silicium en interstitiel.

C'est un mouvement de faible amplitude géométrique. L'atome interstitiel se déplaçant parcourt environ 0,5Å, tout en restant lié au même hexagone.

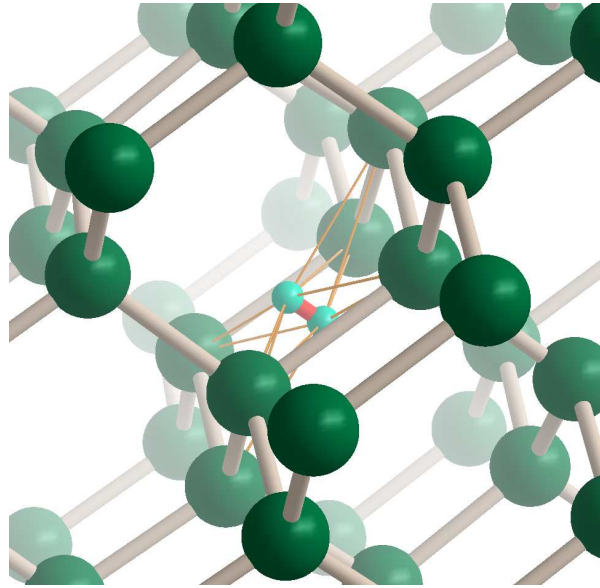


FIG. III.13 – Représentation des deux positions interstitielles hexagonales dégénérées. Le mouvement de bassin, noté *b*-mouvement, est représenté par un petit tube rouge reliant les deux positions hexagonales.

Les énergies de ces mouvements (rassemblées dans le tableau III.8) ont été calculées dans le cas des mouvements Ge^H et Si^H . Les énergies obtenues sont faibles (cas du mouvement Ge^H), voire négligeables (pour le mouvement Si^H) devant celles des autres mouvements.

Ge^H	0,05eV (3,49eV)	64 sites $2 \times 2 \times 2$
	0,04eV (3,13eV)	216 sites Γ
Si^H	0,01eV (2,95eV)	216 sites Γ

TAB. III.8 – Énergies de barrières et énergies d'activation (valeurs entre parenthèses) des *b*-mouvements.

III 2.4) Conclusions

Nous avons étudié l'ensemble des mouvements reliant les défauts interstitiels de plus basse énergie, aussi bien dans Si que dans SiGe. Pour SiGe, le fait d'avoir deux types d'atomes rend plus complexe la détermination exhaustive des mécanismes possibles. Nous avons proposé l'utilisation du polyèdre à 10 sommets pour rendre synthétiques nos résultats. Le point important qui se dégage de cette étude, est qu'il n'existe pas de chemin direct permettant de relier les défauts interstitiels dissociés entre eux. Les barrières calculées et leurs positions relatives sont rapellées à la figure III.14. On constate que les énergies d'activation (position maximum des barrières) de tous ces mouvements se trouvent toutes dans

une gamme restreinte d'énergies comprise entre 3,5eV et 3,6eV. Cependant, les barrières effectivement rencontrées varient de 0,06 à 0,45eV.

La connaissance seule de ces différentes énergies n'est pas suffisante pour déduire quel phénomène dominera la diffusion interstitielle, ni quelle valeur prendra l'énergie d'activation effective, en particulier dans SiGe. En effet, les défauts les plus stables (défauts interstitiels dissociés) sont les défauts dont la barrière est la plus haute. Ils n'ont par ailleurs pas de chemin direct de diffusion. Au contraire, les défauts les moins probables (les défauts Ge^H) sont ceux qui diffusent le plus vite, d'autant plus que leur chemin de diffusion est direct.

Pour pouvoir répondre à la question de l'énergie d'activation effective ou de la probabilité d'apparition de tel ou tel défaut lors d'une cinétique, il est nécessaire de réaliser une étude Monte Carlo cinétique.

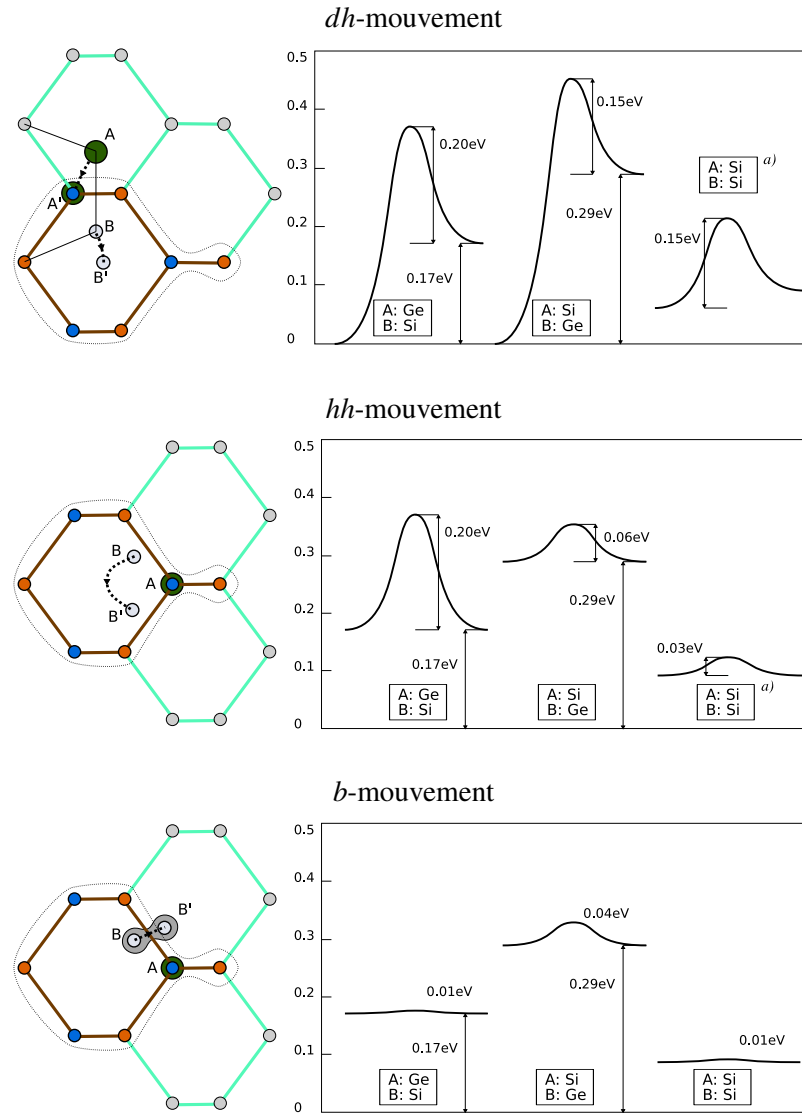


FIG. III.14 – Variations relatives de l'énergie lorsqu'un silicium et/ou un germanium se déplacent parmi différents interstitiels. Les sites notés A et B peuvent être occupés par du silicium ou du germanium. L'énergie de référence est celle du défaut interstitiel dissocié dans SiGe. Les zones délimitées correspondent au groupe de 10 atomes représenté sur la figure III.11. Les trois schémas représentent les trois types de mouvements possibles. Les barrières dans le silicium pur, notées a), sont celles obtenues par Needs dans son article de 1999 [77].

III 3 Mécanismes par mouvement concerté

Nous venons de voir comment expliquer aussi bien l'auto-diffusion que les déplacements d'une espèce étrangère (par exemple le germanium dans le silicium) grâce à la présence de défauts interstitiels ou lacunaires. Il existe néanmoins un troisième mécanisme de déplacement ne nécessitant pas l'existence préalable de défauts.

Lors de tels déplacements, il se crée localement un défaut. Ce défaut permet le déplacement et s'annihile après le mouvement effectué. Nous allons voir que ce type de diffusion, dans le cas où les défauts intermédiaires ont de faibles énergies de formation, a une énergie d'activation comparable aux énergies d'activation des mouvements lacunaires ou interstitiels.

III 3.1) Échange d'un silicium et d'un germanium substitutionnels

Nous allons étudier le cas d'un atome de germanium en substitution dans du silicium, la problématique étant d'échanger ce germanium substitutionnel (noté Ge^m , pour germanium mobile) avec un de ses voisins silicium (réciproquement noté Si^m).

Vue générale du mouvement

Le mouvement se décompose en trois phases :

- les deux atomes Ge^m et Si^m , en positions substitutionnelles (configuration notée $\mathcal{P}_{\text{subs}}^1$) se déplacent pour former un défaut FFCD (cf. chapitre II 3), noté $\mathcal{P}_{\text{FFCD}}^1$.

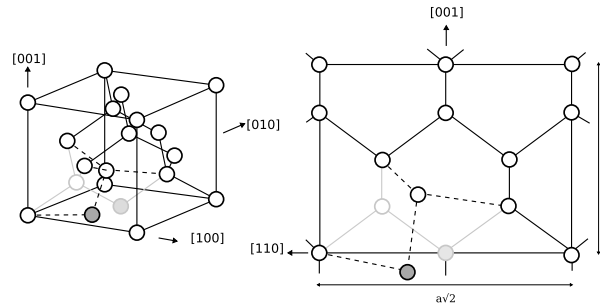


FIG. III.15 – Première étape du mouvement d'échange dans SiGe : Ge^m et Si^m se tournent autour pour former un défaut FFCD.

- Le FFCD tourne sur lui-même pour former un nouvel FFCD dans une autre direction, noté $\mathcal{P}_{\text{FFCD}}^2$.
- les deux atomes Ge^m et Si^m retournent en positions substitutionnelles (notée $\mathcal{P}_{\text{subs}}^2$) à partir du deuxième FFCD.

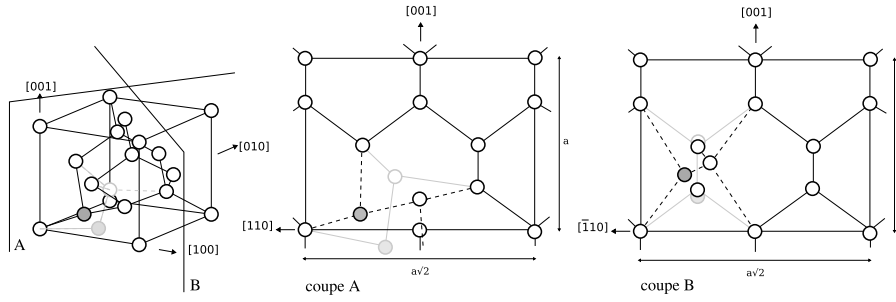


FIG. III.16 – Deuxième étape du mouvement d'échange dans SiGe : le premier défaut FFCD tourne sur lui-même pour former un nouvel FFCD dans une autre direction.

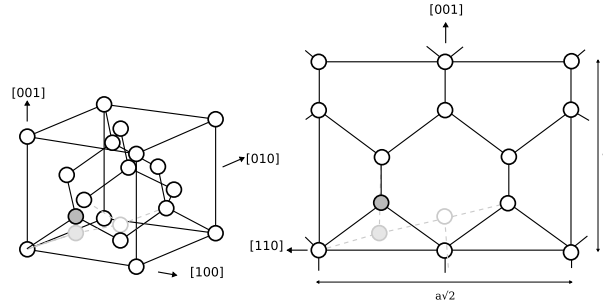


FIG. III.17 – Dernière étape du mouvement d'échange dans SiGe : le deuxième défaut FFCD tourne sur lui-même pour retourner dans une position substitutionnelle où le silicium et le germanium ont échangé leur position.

Les trois phases ont été obtenues à partir de calculs NEB. Dans un premier temps, deux chemins ont été recherchés, un premier allant de la position $\mathcal{P}_{\text{subs}}^1$ à la position $\mathcal{P}_{\text{FFCD}}^2$ et un deuxième allant de la position $\mathcal{P}_{\text{FFCD}}^2$ à la position $\mathcal{P}_{\text{subs}}^2$. Ce dernier calcul correspond simplement au retour d'un défaut FFCD vers des positions substitutionnelles proches. Au contraire, dans le premier calcul, les positions $\mathcal{P}_{\text{subs}}^1$ et $\mathcal{P}_{\text{FFCD}}^2$ ne sont pas proches et font apparaître une configuration stable, la position $\mathcal{P}_{\text{FFCD}}^1$. Cette position est aussi un défaut FFCD et correspond au FFCD stable proche de la position $\mathcal{P}_{\text{subs}}^1$.

L'évolution de l'énergie durant ce mouvement concerté est décrite figure III.18. Elle a été faite suivant la procédure décrite dans le chapitre I, page 35. L'étude NEB a été menée avec une taille de boîte de 64 sites et le seul point Γ pour l'intégration dans la zone de Brillouin. Les points singuliers ont ensuite été testés en convergence selon ces deux critères de taille de boîte et de finesse du maillage de la zone de Brillouin.

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, la création d'un défaut FFCD est beaucoup moins coûteuse en énergie (2,6eV) que la création d'une lacune ou d'un interstitiel isolés (respectivement 3,63eV et 3,16 pour le défaut interstitiel dissocié [110]). L'agitation thermique créera donc majoritairement des défauts FFCD (d'autant plus que la création se passe en volume, alors que la création de lacunes ou d'interstitiels seuls a lieu proche d'interfaces ou de défauts étendus). Il existe donc dans le matériau, des vecteurs du mouvement concerté en quantité importante.

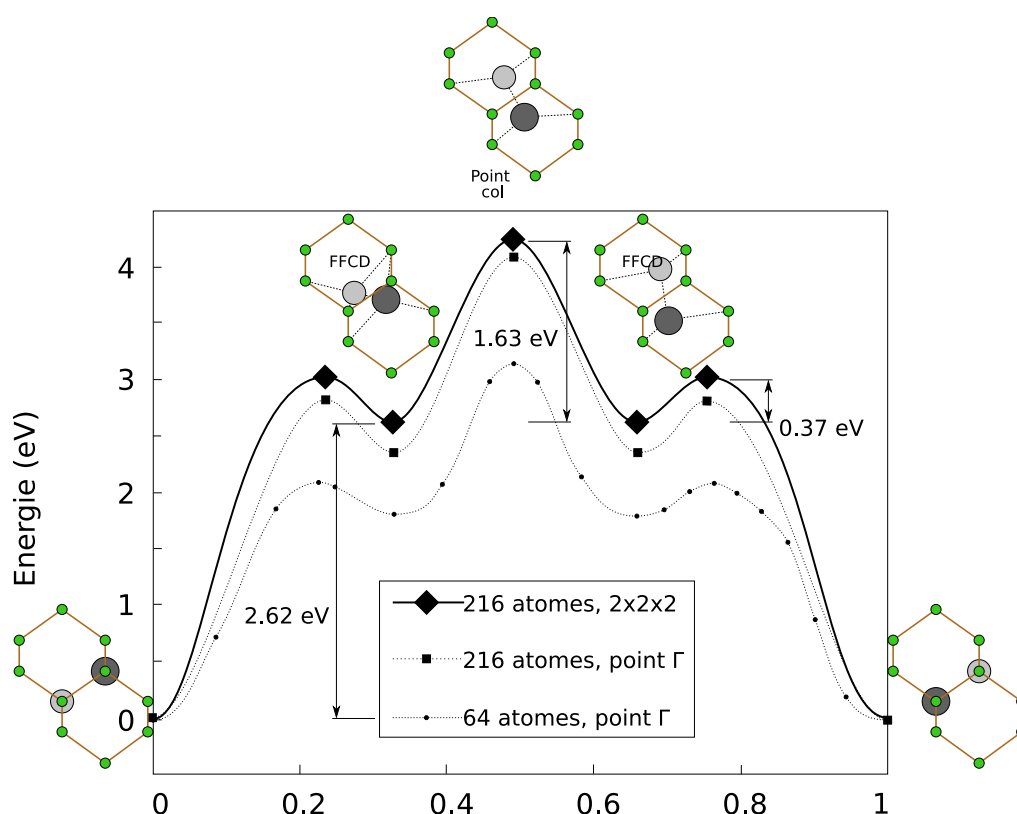


FIG. III.18 – Évolution de l'énergie lors d'un mouvement concerté impliquant un silicium et un germanium. Les points correspondent à des calculs exacts effectués avec CPMD. La géométrie est relaxée sous contrainte (pour les points NEB) ou sans contrainte (pour les points cols et minima). Les lignes tracées sont des extrapolations des énergies calculées.

Par contre la dynamique du mouvement est dominée par le coût énergétique de franchissement de la barrière entre deux défauts FFCD. Alors que le mouvement de retour en position substitutionnelle n'est que de 0,4eV, la transition entre deux FFCD est calculée à 1,6eV. Ainsi, il existe quantité de vecteurs pour effectuer le mouvement, mais ceux-ci sont peu efficaces. L'énergie d'activation effective d'un tel mouvement peut être assimilée à la plus grande barrière, si les barrières retour intermédiaires sont faibles, ce qui est le cas ici. On devrait donc observer pour ce mouvement une énergie d'activation effective de $\simeq 4,25\text{eV}$. Cette approximation devra être vérifiée par Monte Carlo.

III 3.2) Comparaison avec l'auto-diffusion du silicium

Ce mécanisme a été proposé dans le silicium pour la première fois par Pandey [88] en 1986. Il a effectué des calculs *ab initio* en DFT-LDA pour 75 configurations différentes permettant de dessiner la surface d'énergie au voisinage du mouvement. Néanmoins, des problèmes de précision dus à la

puissance de calcul accessible moindre en comparaison de ce qui se fait aujourd'hui, ont fait que d'une part la barrière obtenue était plutôt importante, mais surtout que le mouvement obtenu par Pandey était direct (c'est-à-dire sans position intermédiaire stable). Or, au vu des résultats actuels sur le défaut FFCD, ceci paraît peu vraisemblable dans le silicium et dans SiGe (comme le montre l'étude ci-dessus).

La position col du mouvement d'échange a déjà été étudiée par *ab initio* dans le silicium pur (cf. Leung *et al.* [110] et Needs [77]). Avec un calcul DFT-LDA à 512 atomes, un maillage $2 \times 2 \times 2$ et $\simeq 160\text{eV}$ (12Ry) de cut-off, l'énergie du col du mouvement d'échange est estimé à 4,58eV.

Comme nous l'avons vu au chapitre II 3, l'énergie de formation du défaut FFCD vaut 2,59eV avec un calcul DFT-LDA à 216 atomes, un maillage $2 \times 2 \times 2$ et $\simeq 340\text{eV}$ (25Ry) de cut-off. La barrière qui existe pour revenir d'un défaut FFCD à une position substitutionnelle a été calculée par Goedecker *et al.* [4] en DFT-LDA pour 216 atomes, le point Γ et $\simeq 340\text{eV}$ (25Ry) de cut-off : $E_b = 0,57\text{eV}$.

Les énergies de formation des points singuliers du mouvement concerté dans Si et SiGe sont rassemblées dans le tableau suivant :

Énergie (eV)	SiGe	Si
FFCD	2,62eV (216- $2 \times 2 \times 2$)	2,59eV (216- $2 \times 2 \times 2$)
col subs. vers FFCD	3,00eV (216- $2 \times 2 \times 2$)	3,16eV ^a (216- Γ)
col FFCD vers subs.	0,37eV (216- $2 \times 2 \times 2$)	0,57eV ^a (216- Γ)
col FFCD vers FFCD	4,25eV (216- $2 \times 2 \times 2$)	4,58eV ^b (512- $2 \times 2 \times 2$)

TAB. III.9 – Valeurs des énergies de formation des points singuliers du mouvement concerté, calculées dans des boîtes de 216 atomes avec un maillage $2 \times 2 \times 2$ en points k . Le résultat noté ^a est issu des travaux de Goedecker *et al.* [4] et le résultat noté ^b provient de l'article de Needs [77].

Ainsi, le mouvement concerté est un mouvement qui existe aussi bien dans le silicium que dans SiGe faiblement concentré. Ces caractéristiques sont semblables dans les deux types de matériau : c'est un mouvement en trois phases faisant intervenir deux positions FFCD. Les énergies des barrières en jeu sont toutefois quelque peu différentes entre Si et SiGe, en particulier la barrière totale (c'est-à-dire l'énergie de formation de la position col du mouvement) diminue de 0,3eV entre le mouvement dans le silicium pur et le mouvement mixte SiGe. Les paramètres de calcul sont légèrement différents entre nos travaux et ceux de Needs, toutefois la variation constatée pour d'autres défauts (défaut interstitiel dissocié ou défaut hexagonal) ne dépassent pas 0,08eV. Ceci nous incite à penser que le mouvement concerté est plus probable pour un système mixte SiGe que dans le silicium pur.

III 4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons détaillé les mécanismes élémentaires qui ont lieu lors du mouvement d'un atome dans le silicium, que cet atome soit du silicium lui-même ou un germanium. Ces mouvements sont permis par trois types de défauts : les lacunes, les interstitiels et les défauts concertés. Dans chacun des trois cas, les mouvements sont de même nature, que l'atome mobile soit du silicium ou du germanium. Seules les barrières d'énergie différencient la nature de l'atome mobile.

Pour le mouvement lacunaire, que ce soit dans le silicium pur ou le germanium pur, c'est un mécanisme d'échange direct de faible coût énergétique ($\simeq 0,2\text{eV}$). Par ailleurs, le mouvement d'un germanium dans du silicium par médiation lacunaire, est aussi un mouvement d'échange, mais avec un coût énergétique similaire ($\simeq 0,3\text{eV}$). Il faut, en plus, rajouter à ce mouvement d'échange germanium/lacune, un ensemble de mécanismes de capture et de séparation de la lacune avec des barrières diverses ($\simeq 0,2$ et $0,3\text{eV}$).

Les mouvements permis par les interstitiels sont caractérisés par un ensemble de mécanismes simples permettant de passer d'un interstitiel à un autre. Les coûts de ces mécanismes sont très variables en fonction du type particulier de mécanisme et de la nature chimique des atomes mobiles. Ils varient de $\simeq 0,01\text{eV}$ à $\simeq 0,5\text{eV}$.

Enfin, les mécanismes concertés forment une classe un peu à part, permettant le mouvement par la création locale d'un ou plusieurs défauts pendant le mouvement lui-même. Au contraire des mouvements par médiateurs interstitiel ou lacunaire, ils ne nécessitent pas l'existence préalable de défauts dans le matériau. Le cas particulier du passage par le défaut FFCD permet d'obtenir un mouvement dont le coût énergétique reste raisonnable aussi bien dans Si que dans SiGe ($\simeq 4,4\text{eV}$).

La compétition entre mécanismes lacunaire/interstitiel (noté mécanismes L/I) et mécanisme concerté va dépendre de la concentration en défauts lacunaire/interstitiel. Si ces défauts sont nombreux dans le matériau (ce qui correspond à une énergie de formation faible si l'on considère la seule activation thermique), les mécanismes L/I seront plus probables que les mécanismes concertés ; et inversement, dans le cas où la concentration en défauts ponctuels est faible.

Cependant, la comparaison précise de ces multiples mécanismes entre eux pour passer de l'information microscopique du mouvement atomique à la notion macroscopique de diffusion est assez complexe. En effet, on ne peut simplement appliquer la théorie de l'état de transition puisque les mouvements macroscopiques en jeu font intervenir de multiples barrières élémentaires, reliant des états stables de différents niveaux énergétiques. Une solution possible consiste à intégrer tous ces résultats microscopiques dans différentes simulations de Monte Carlo cinétique pour estimer la valeur macroscopique de la diffusion. C'est l'objet du chapitre suivant.

IV

DIFFUSION MACROSCOPIQUE DANS SI ET SIGE

Sommaire

IV 1 Ajustement numérique des modèles de calcul de E_f et de E_b	108
IV 1.1) Modèle énergétique pour l'estimation des énergies de formation	109
IV 1.2) Modèle énergétique pour l'estimation des énergies de barrière	112
IV 2 Diffusion lacunaire : effet de l'agrégation	115
IV 2.1) Mouvements en agrégation forcée	115
IV 2.2) Mouvements en agrégation libre à concentration fixée	117
IV 2.3) Rôle des lacunes thermiques	125
IV 2.4) Comparaisons avec les expériences	129
IV 3 Conclusion	130

Jusqu'à présent, nous avons identifié les médiateurs responsables de la diffusion (cf. chapitre II). Nous avons ensuite analysé les étapes élémentaires des mouvements possibles de ces médiateurs (cf. chapitre III). Il est ressorti de cette étude que les mouvements dans Si et SiGe sont souvent complexes et en concurrence :

- les lacunes se regroupent pour former des agrégats dont les mouvements nécessitent échanges lacune/matériau, et séparations puis re-captures ;
- les interstitiels (hors agrégation) présentent toute une liste de géométries différentes dont les interactions possibles ont été étudiées, entraînant plusieurs chemins possibles pour la diffusion ;
- la génération spontanée de défauts concertés peut permettre le mouvement dans des zones où les défauts ponctuels classiques (lacunes et interstitiels) sont absents.

Lors d'une expérience d'auto-diffusion dans Si ou de diffusion de Ge dans Si, on observe une diffusion globale dans le matériau, sans savoir a priori quels mécanismes ont été utilisés. Le tracé de

la diffusivité en fonction de l'inverse de la température fait apparaître un comportement linéaire par morceau, synonyme pour chaque intervalle d'un comportement suivant une loi d'Arrhenius :

$$D = D_0 e^{-\beta E_a} \quad (\text{IV.1})$$

On appelle E_a l'énergie d'activation de la diffusion observée. Dans le cas d'un mouvement simple (faisant intervenir un unique médiateur et une unique barrière, comme c'est le cas pour la mono-lacune dans le silicium par exemple) on peut décomposer cette énergie d'activation en deux contributions : une partie E_f correspondant à l'énergie de formation nécessaire pour créer le médiateur du mouvement, et une autre partie E_m correspondant au niveau de la barrière permettant de faire migrer l'espèce dont on observe la diffusion. Cependant cette identification avec un terme d'énergie de formation plus un terme d'énergie de barrière n'est plus possible quand plusieurs médiateurs sont en concurrence directe (comme pour les interstitiels) ou quand plusieurs barrières différentes doivent être franchies (comme par exemple pour les agrégats de lacunes).

Il faut donc intégrer les valeurs obtenues à l'échelle des atomes pour aller vers des grandeurs macroscopiques. Pour cela, on se place dans le cadre de la physique statistique et on utilise des outils de type algorithmes de Monte Carlo cinétique tels que ceux détaillés au chapitre I (cf. page 41). L'évolution cinétique décrite par ces outils suit, dans notre cas, la *théorie de l'état de transition*. C'est-à-dire que seules importent les énergies de formation des états simulés (obtenues au chapitre II) et les hauteurs des barrières à franchir pour relier ces états entre eux (obtenues au chapitre III).

Toutefois, il n'est pas possible de calculer par *ab initio* la totalité des énergies de formation et encore moins la totalité des énergies de barrière nécessaires pour effectuer une simulation Monte Carlo. Nous avons donc recours à des modèles permettant d'estimer les données manquantes à partir des résultats *ab initio* déjà obtenus. Nous détaillerons dans un premier temps les ajustements numériques pour les cas que nous avons traité.

La simulation complète d'un bloc de silicium en prenant en compte tous les défauts et leurs interactions n'est pour le moment pas possible (d'autant que la recombinaison entre lacune et interstitiel n'a pas été étudiée). Nous proposons donc, dans un deuxième temps, de découper le problème par catégorie de défauts. De plus la partie sur les interstitiels n'a pas pu être abordée, faute de temps, durant la thèse. Nous présentons donc ici les résultats de diffusion restreints à la médiation lacunaire. Nous verrons comment celle-ci permet d'illustrer une approche des phénomènes de diffusion par l'utilisation de méthodes multi-échelles ; et nous montrerons quels comportements généraux concernant la diffusion peuvent être tirés de l'étude de ce cas particulier des lacunes.

IV 1 Ajustement numérique des modèles de calcul de E_f et de E_b

Le Monte Carlo cinétique nécessite le calcul de deux grandeurs dans chacune des situations simulées : l'énergie de formation (E_f) et l'énergie de barrière (E_b). La bonne connaissance des énergies de formation permet une bonne estimation de la proportion de telle ou telle configuration. Les différences d'énergies de formation ainsi que les énergies de barrières sont quant à elles les éléments qui gouvernent la cinétique.

IV 1.1) Modèle énergétique pour l'estimation des énergies de formation

Le modèle énergétique utilisé pour calculer les variations d'énergie pendant le Monte Carlo repose sur un modèle que nous avons appelé « de tétraèdres » dans le chapitre I (cf. page 47). Dans ce modèle, l'énergie totale de la boîte simulée s'écrit comme une somme d'énergie par site (atome ou lacune), modifiée par leur voisinage tétraédrique direct :

$$E_{totale} = \sum_{i \text{ sites}} (E_i + \delta E_{4 \text{ voisins de } i}) \quad (\text{IV.2})$$

Dans le cas d'une boîte avec du silicium et des lacunes, ce modèle comporte 10 paramètres, chacun associé à une situation possible pour un tétraèdre, dont la liste est donnée dans le tableau IV.1. Les énergies de ces dix paramètres sont ajustées par une procédure de moindres carrés pour reproduire les énergies de formation de boîtes de silicium contenant un nombre variable de lacunes. Ces boîtes de référence sont choisies d'une part pour contenir chacune au moins une situation du modèle et d'autre part pour contenir les principaux petits agrégats de lacunes. La liste de ces boîtes permettant d'ajuster le modèle et leurs énergies respectives sont données dans le tableau IV.2.

n°	Paramètre	énergie (eV)	n°	Paramètre	énergie (eV)
0	Si-SiSiSiSi	$-1,479521 \cdot 10^{-4} \text{eV}$	5	Lac-SiSiSiSi	$-7,398642 \text{eV}$
1	Si-SiSiSiLac	$2,753208 \text{eV}$	6	Lac-SiSiSiLac	$-5,56408 \text{eV}$
2	Si-SiSiLacLac	$4,836443 \text{eV}$	7	Lac-SiSiLacLac	$-3,808018 \text{eV}$
3	Si-SiLacLacLac	$6,995066 \text{eV}$	8	Lac-SiLacLacLac	$-1,508384 \text{eV}$
4	Si-LacLacLacLac	$9,705398 \text{eV}$	9	Lac-LacLacLacLac	$0,4840384 \text{eV}$

TAB. IV.1 – Paramètres et énergies correspondantes utilisés dans le modèle tétraédrique pour estimer l'énergie des boîtes contenant du silicium et des lacunes. Dans ce modèle, l'énergie totale est sommée par site et corrigée par la nature des 4 premiers voisins. La dénomination $E_0 - E_1E_2E_3E_4$ signifie que c'est le paramètre dont l'atome central est de l'espèce E_0 et dont les 4 voisins sont des espèces $E_1E_2E_3E_4$. Les décimales données n'ont pas de signification physique mais sont fournies à titre indicatif pour les lecteurs désirant réutiliser le modèle et les valeurs numériques associées.

	Boîte	énergie (eV)		Boîte	énergie (eV)
(0)	Si pur	0eV	(5)	Lacune isolée	3.5601eV
(1)	Lacune isolée	3.5601eV	(6)	Bi-lacune	5.2633eV
(2)	2 lacunes séparées	6.5489eV	(7)	Tri-lacune	7.1781eV
(3)	3 lacunes séparées (NR)	9.5507eV	(8)	Lac-SiLacLacLac	9.3010eV
(4)	4 lacunes séparées (NR)	13.2095eV	(9)	Lac-LacLacLacLac	11.2460eV
	5 lacunes (en anneau)	9.7641eV		6 lacunes (en anneau)	10.1527eV

TAB. IV.2 – Énergies de formation des boîtes calculées par *ab initio* pour l’ajustement des paramètres du modèle d’énergie tétraédrique. Les calculs ont été fait dans les boîtes relaxées de 216 sites sur la maille du silicium avec le point Γ et un cut-off à 340eV. Les boîtes des cinq premières lignes correspondent directement à des configurations dont l’énergie dépend d’un paramètre particulier du modèle (numéro entre parenthèses). La dernière ligne sert à rajouter les cas physiques les plus probables des agrégats de 5 et 6 lacunes. La notation NR entre parenthèses signifie que ces boîtes n’ont pas été relaxées géométriquement car elles sont instables.

On vérifie ensuite le domaine de validité de ce modèle énergétique en comparant les valeurs obtenues pour les énergies de formation et de dissociation de petits agrégats entre ce modèle d’énergie et les valeurs *ab initio*. Les résultats sont représentés sur la figure IV.1. On constate que le modèle reproduit fidèlement les énergies de formation et de dissociation des petits agrégats pour lesquels il a été ajusté, c’est-à-dire jusqu’à 6 lacunes. Mais au-delà, les énergies de dissociation ont jusqu’à 40% d’erreurs (ce qui est d’ailleurs comparable avec celles obtenues dans le cadre des liaisons fortes). On se limitera donc avec ce modèle à l’étude des agrégats dont la taille est inférieure ou égale à 7 lacunes. Le fait d’avoir réalisé l’ajustement sur les énergies de formation permet d’avoir la bonne probabilité d’apparition de tel ou tel agrégat. Ceci se fait au détriment parfois de l’énergie de dissociation qui régit une partie de la cinétique. Cependant, dans le cas de notre modèle, à part la variation pour le groupe de trois lacunes, l’erreur sur les énergies de dissociation reste en dessous de 2,7%.

On notera aussi que les énergies servant à l’ajustement incluent une part des déformations élastiques, donc le modèle tétraédrique n’est pas seulement un modèle reproduisant les énergies électroniques de liaisons mais il prend aussi en compte les déformations élastiques locales. Les difficultés à correctement reproduire les énergies au-delà de 7 lacunes viennent vraisemblablement des effets élastiques à longue portée.

Énergies de formation et de dissociation pour des agrégats de lacunes dans Si
 Validité du modèle tétraédrique, comparaison entre liaisons fortes, *ab initio* et modèle

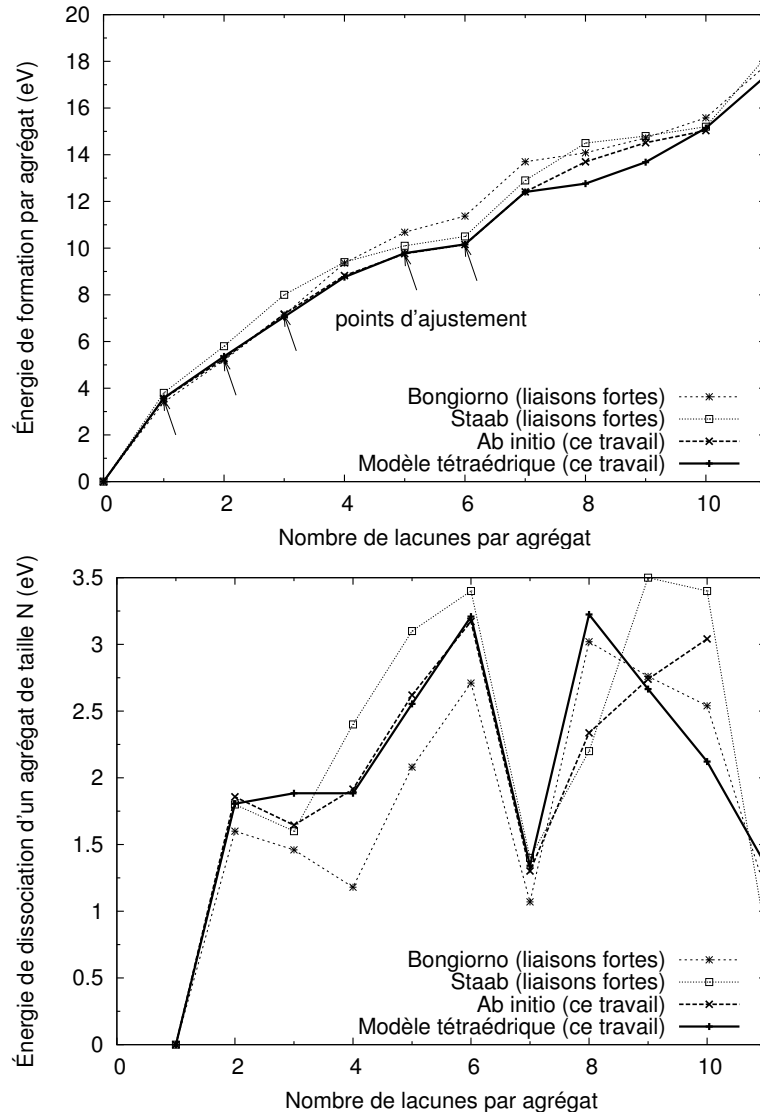


FIG. IV.1 – *Domaine de validité du modèle tétraédrique pour décrire le coup énergétique de l'agrégation des lacunes dans le silicium. L'ajustement du modèle a été réalisé, entre autre, sur les énergies de formation des agrégats signalés par une flèche. Les résultats de Bongiorno sont tirés de son article ref. [63] et ceux de Staab viennent de l'article ref. [61].*

IV 1.2) Modèle énergétique pour l'estimation des énergies de barrière

On ne peut pas calculer par la méthode NEB la totalité des énergies de barrières impliquées dans les phénomènes de dissociation. Ceci représente une charge de calcul trop importante compte-tenu du nombre de cas possibles. Nous utilisons donc à nouveau un modèle d'énergie pour estimer les barrières dont nous n'avons pas les valeurs *ab initio*.

La première idée possible est de calculer la barrière d'un mouvement simple (E_b^{ref}), le déplacement d'un silicium par l'intermédiaire d'une lacune dans du silicium par exemple, et de garder cette barrière pour tous les mouvements de ce type quel que soit le voisinage. Par exemple, appliquer E_b^{ref} pour le mouvement d'un silicium qui s'échange avec une lacune, mais avec une lacune en premier voisin. Ceci ne donne pas de bon résultats. Nous avons calculé la barrière pour le mouvement cité en exemple et celle-ci est bien plus faible que E_b^{ref} . On constate en général que la barrière réelle est plus faible lorsque la variation d'énergie totale ΔE_f entre les configurations initiales et finales est grande. On a donc construit un modèle qui dépend de E_b^{ref} et de ΔE_f , de telle sorte que l'énergie de barrière E_b soit égale à une énergie de barrière de référence E_b^{ref} si $\Delta E_f = 0$ et qu'elle diminue quand $|\Delta E_f|$ augmente.

Ce modèle se construit à partir de l'énergie de migration de la mono-lacune E_m^1 (calculée au chapitre III 1.1) et qui sera notre énergie de barrière de référence E_b^{ref} et les autres barrières sont estimées comme des fonctions de ΔE_f et de E_m^1 . L'idée est de mimer par un polynôme l'évolution de l'énergie lors du franchissement d'une barrière :

$$E_m^{\text{eff}}(\Delta E_f, E_m^1) = \max_{x \in [0;1]} (x^2 (16E_m^1 x^2 - 2(16E_m^1 + \Delta E_f)x + 16E_m^1 + 3\Delta E_f)) \quad (\text{IV.3})$$

Dans cette formule, la variable x représente la coordonnée de réaction au cours de la transition et le polynôme $\mathcal{P}_{\Delta E_f, E_m^1}(x)$ (dont on cherche le max) approxime le profil d'énergie. Le choix d'un polynôme de degré 4 a été fait pour présenter des dérivées nulles en $x = 0$ et $x = 1$ ainsi qu'au niveau de la barrière. De même, les coefficients sont calculés pour obtenir les contraintes suivantes :

- $\mathcal{P}(x = 0) = 0$;
- $\mathcal{P}(x = 1) = \Delta E_f$;
- $\mathcal{P}(x = x_{\text{max}}) = E_m^1$ quand $\Delta E_f = 0$ avec x_{max} la position de la barrière (*i.e.* un mouvement laissant l'énergie de formation inchangée est un mouvement mono-lacunaire).

De cette façon, il est possible de calculer une formule explicite pour $E_m^{\text{eff}}(\Delta E_f, E_m^1)$:

$$x_{\text{max}} = \frac{1}{2} + \frac{3\Delta E_f}{32E_m^1} \quad (\text{IV.4})$$

$$\begin{aligned} \text{si } 0 < x_{\text{max}} < 1 \text{ alors, } & E_m^{\text{eff}} = \mathcal{P}_{\Delta E_f, E_m^1}(x_{\text{max}}) \\ \text{sinon, } & E_m^{\text{eff}} = 0 \end{aligned} \quad (\text{IV.5})$$

Un tel polynôme représente en fait assez mal l'évolution réelle de l'énergie sur le chemin de réaction comme l'illustre la figure IV.2. Cette dernière représente l'évolution de l'énergie obtenue par un calcul NEB lors du mouvement de la bi-lacune dans le silicium et l'évolution de l'énergie telle que le prévoit le modèle. L'accord sur l'évolution est assez mauvais, mais seule nous intéresse ici la position de la barrière effective. Or celle-ci est assez bien reproduite par le modèle.

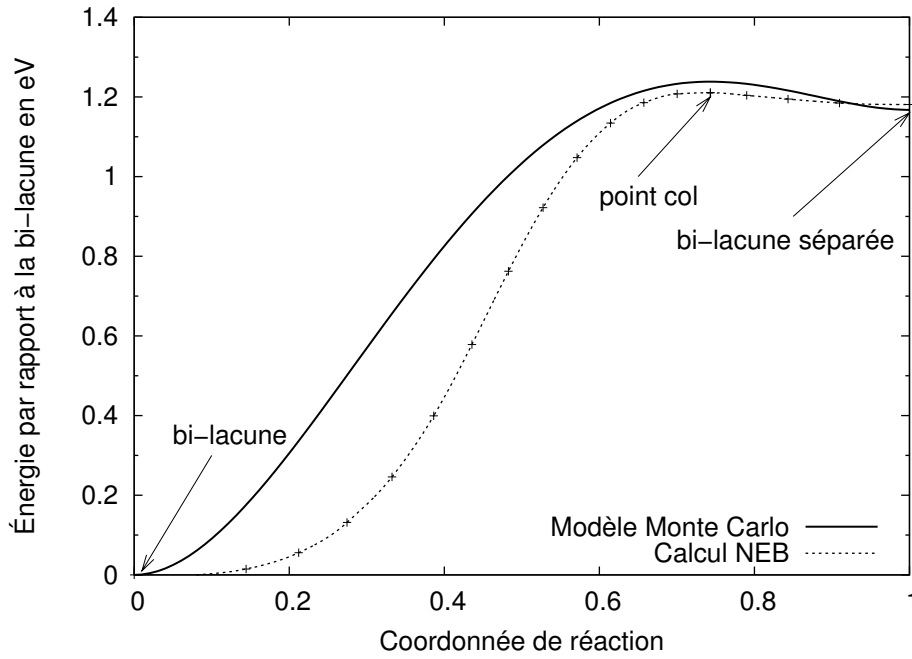


FIG. IV.2 – Évolution de l'énergie lors du mouvement de déplacement d'une bi-lacune. Seule une moitié du mouvement est représentée ici. La courbe NEB correspond au calcul effectif par *ab initio* des points représentés. La courbe du modèle Monte Carlo est un guide, les points important sont signalés par des flèches.

Plus généralement, on constate sur la figure IV.3 qu'aux vues des trois seules valeurs *ab initio* de barrières disponibles (correspondant à $\Delta E_f = 0\text{eV}$ pour la mono-lacune dans Si, $\Delta E_f = 0,15\text{eV}$ pour la séparation germanium/lacune dans le silicium et $\Delta E_f = 1,17\text{eV}$ pour la bi-lacune dans Si) la barrière effective est assez bien reproduite, ce qui n'aurait pas été le cas avec un modèle où la barrière est fixe, indépendante de ΔE_f .

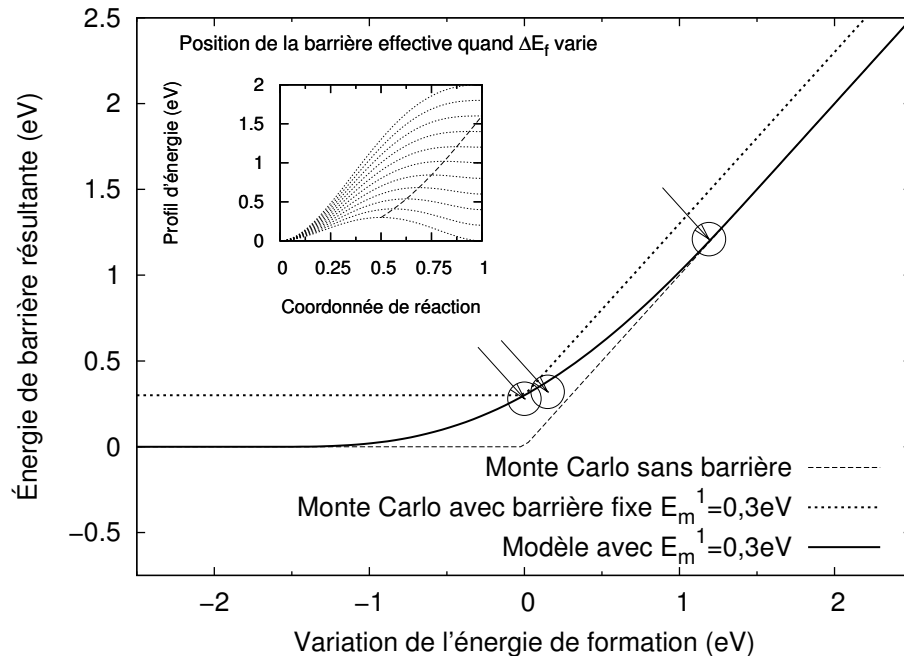


FIG. IV.3 – Évaluation de la barrière effectivement lors d'un mouvement entraînant une variation de l'énergie de ΔE_f . L'encadré représente le profil de l'énergie modélisé par un polynôme de degré 4 et permet de visualiser la position du maximum (i.e. la barrière effective) pour différentes valeurs de ΔE_f . Le graphe principal trace la valeur de ce maximum en fonction de ΔE_f pour $E_m^1 = 0,3\text{eV}$. Les positions repérées par des flèches correspondent aux trois valeurs ab initio disponibles.

IV 2 Diffusion lacunaire : effet de l'agrégation

Dans un cas réel impliquant le silicium ou ses composés, les interstitiels ou les mouvements concertés peuvent intervenir ; mais nous nous limiterons ici aux cas où les lacunes sont majoritaires sur les autres défauts et où elles assurent seules la diffusion. C'est par exemple le cas dans les matériaux implantés à l'hélium.

Nous nous limiterons par ailleurs à une étude dans le silicium uniquement. Comme nous l'avons montré au chapitre II 1.3), les états lacunaires minimisant l'énergie de formation dans ce matériau sont des états où les lacunes sont regroupées en agrégats. Pour étudier l'auto-diffusion du silicium par médiateur lacunaire, nous commencerons par étudier la diffusion des agrégats eux-même. Nous verrons ensuite comment la diffusion est affectée quand on laisse libre la formation ou non par activation thermique d'agrégats de lacunes.

IV 2.1) Mouvements en agrégation forcée

Pour étudier la diffusion des agrégats, nous avons effectué des simulations de Monte Carlo cinétique sur réseau comme décrit dans le chapitre I 2.1). Le système évolue grâce à l'algorithme du temps de résidence, assurant un mouvement à chaque pas de calcul. Pour forcer l'agrégation, nous avons simulé la diffusion dans des boîtes de taille modeste (1000 sites), contenant de 1 à 5 lacunes. La forte concentration assure qu'une lacune qui se dissocie d'un agrégat est rapidement recaptée par les autres lacunes. Pour la gamme de températures étudiées, nous nous sommes assurés que la majorité des pas de Monte Carlo était passée dans un état agrégé.

En plus des deux modèles énergétiques présentés précédemment, voici les paramètres utilisés pour le calcul de la diffusion par Monte Carlo :

- Le système étudié est constitué d'une boîte de silicium contenant $N - n$ atomes et n lacunes, n variant ici de 1 à 5. La simulation est effectuée dans les conditions de l'ensemble thermodynamique canonique (n et T sont fixes par simulation).
- La gamme de températures étudiées s'échelonne de 300 à 1500K. Pour chaque température, au moins 10 simulations sont effectuées.
- La diffusivité $D(T)$ est obtenue pour chaque température en calculant la pente de la droite correspondant à l'ajustement de l'ensemble de points $\frac{1}{6} < d_{i,j}^2(t) >$ où i varie sur le nombre de lacunes de la boîte et j sur le nombre de simulations. d représente la distance pour chaque lacune à leur position à $t = 0$.
- L'état initial de chaque simulation est un positionnement aléatoire des n lacunes.
- Les simulations avec 4 et 5 lacunes ont nécessité d'utiliser l'amélioration du Monte Carlo telle qu'elle a été définie au chapitre I 2.2) pour obtenir une diffusion suffisante des agrégats.

Le tracé de l'évolution du carré de la distance des lacunes à leur origine à une température et un nombre donné de lacunes fournit un nuage de points, ajusté par une droite dont un sixième de la pente donne la diffusivité. Des exemples pour le cas à 4 lacunes sont représentés sur la figure IV.4. La méthode employée ici, consistant à mesurer la distance pour les lacunes donne de bons résultats mais les courbes obtenues sont assez bruitées vu le petit nombre de simulations effectuées. Une autre méthode consiste à

moyenner les distances sur les mouvements des siliciums. Pour un même niveau de bruit, elle nécessite moins de simulations, elle sera employée par la suite (et détaillée dans la partie IV 2.2)).

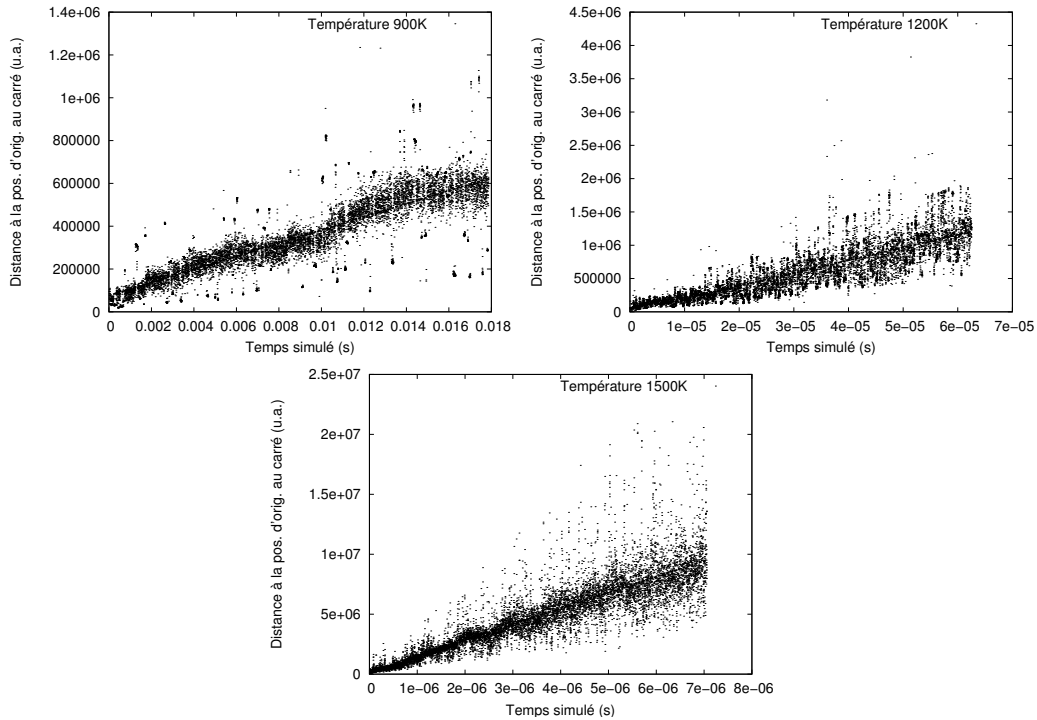


FIG. IV.4 – Évolution du carré de la distance parcourue par les lacunes en fonction du temps pour trois températures différentes : 900K, 1200K et 1500K.

Lorsqu'on trace la variation de la diffusivité en fonction de l'inverse de la température en ordonnées logarithmiques on obtient des droites pour chaque type d'agrégats (cf. figure IV.5). Ceci traduit un comportement d'Arrhénius pour chaque agrégat : il se comporte comme une entité, évoluant de façon aléatoire et isotrope dans le matériau. La conclusion la plus importante de cette étude est le ralentissement constaté de la diffusion lacunaire dès l'apparition des groupes de deux lacunes. L'énergie de migration effective passe de 0,31eV pour les mono-lacunes à 1,17eV pour les bi-lacunes. Ensuite la diffusion reste assez coûteuse en énergie quand l'agrégat augmente de taille : les agrégats de taille 3 et 4 ont une énergie de migration effective autour de 2,1eV et un groupe de 5 lacunes a une énergie de migration de 2,6eV.

La façon dont les groupes au-delà de trois lacunes diffusent, se fait par émission d'une mono-lacune qui diffuse à grande vitesse jusqu'à rencontrer un nouvel agrégat. Ceci laisse penser que la diffusion des agrégats plus grands que ceux simulés aura une énergie de migration effective correspondant à l'énergie de dissociation, donc comprise entre 2 et 3eV. On observe déjà ce résultat sur les simulations effectuées pour des agrégats de 4 ou 5 lacunes : la pente observée pour la diffusivité (cf. figure IV.5) correspond à l'énergie de dissociation de tels agrégats.

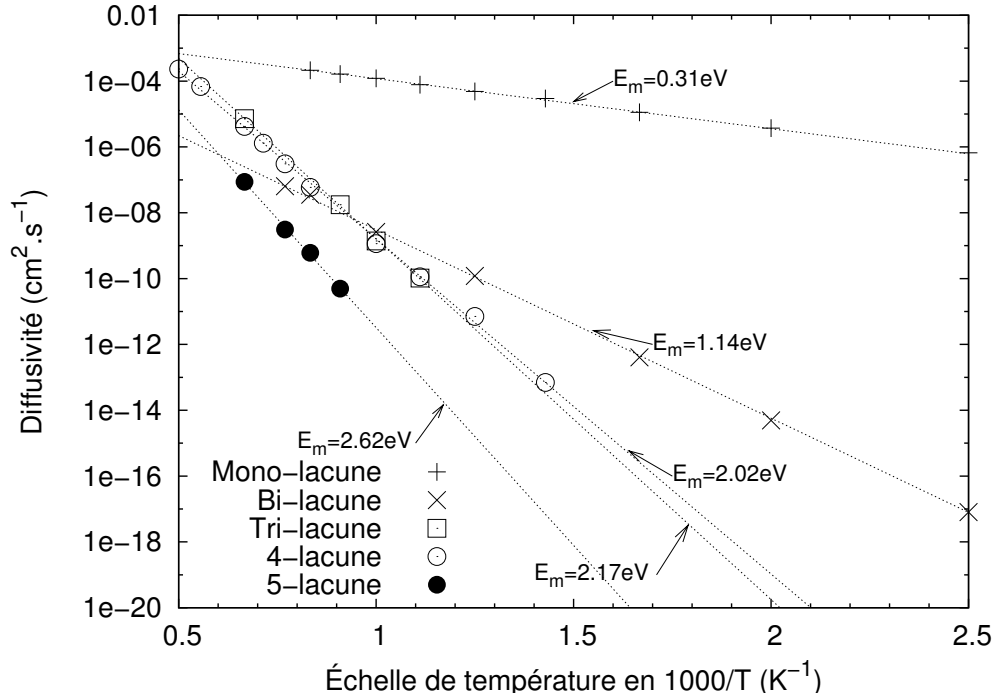


FIG. IV.5 – Représentation de la diffusivité en fonction de l'inverse de la température pour des type d'agrégats contenant de 1 à 5 lacune(s). La pente de chaque droite correspond à l'énergie de migration effective de chaque agrégat, sa valeur est indiquée à côté.

À plus faible concentration, le coût de déplacement mono-lacunaire dans l'énergie de migration effective prend toutefois une part plus importante puisque la lacune doit parcourir un plus grand chemin avant d'être capturée à nouveau. C'est ce que nous allons étudier maintenant.

IV 2.2) Mouvements en agrégation libre à concentration fixée

L'approche précédente n'est valable que pour des basses températures ou des concentrations lacunaires très élevées. Dans le premier cas, l'agrégation est assurée grâce à l'énergie de liaison, la température ne permettant pas de significativement dissocier les agrégats. Dans le second cas, même à un régime où la température permet la dissociation partielle des agrégats, leur proximité assure un certain maintien de leur population. Nous allons maintenant étudier comment la diffusion est modifiée dans le cas où la contrainte d'agrégation forcée est relâchée (grande dilution des lacunes ou fortes températures).

Nous nous intéressons au cas suivant :

- Le système étudié est constitué d'une boîte de silicium contenant $N - 2$ atomes et 2 lacunes. La concentration en lacunes est fixée indépendamment de la température de simulation.

- La gamme de concentration en lacunes $C = \frac{2}{N}$ est choisie pour correspondre aux valeurs des différentes expériences d’auto-diffusion du silicium, c’est-à-dire $10^{-5} < C < 10^{-7}$.
- La gamme de températures étudiées s’échelonne de 300 à 2000K. La partie haute température ne correspond pas à un comportement physique (car au delà de la température de fusion) mais sert néanmoins à vérifier le comportement du modèle à température infinie : les lacunes sont toutes séparées et l’énergie de migration correspond à l’énergie de barrière d’une simple lacune.
- Nous cherchons à quantifier l’énergie de migration effective du silicium en fonction de la température ($E_m^{eff}(T)$).

Simulations Monte Carlo cinétique pour un système silicium/lacune à concentration fixée

Une étude Monte Carlo cinétique a été réalisée selon la méthode décrite dans le chapitre I 2.1). L’énergie du système est donnée par le même modèle de tétraèdres que précédemment puisqu’il reproduit les valeurs *ab initio* de formation de la mono-lacune et de la bi-lacune.

La migration de la mono-lacune est fixée à 0,45eV d’après la valeur expérimentale trouvée par Watkins [66]. Cette valeur est différente de celle obtenue par *ab initio*, mais elle a été choisie pour que les simulations soient le plus en accord possible avec les expériences de diffusion.

Le saut de la bi-lacune est modélisé par un mouvement en deux étapes : première étape, la séparation au premier voisin et seconde étape, la recombinaison de la bi-lacune. Le calcul de la barrière de ce mouvement est effectué en utilisant le modèle décrit précédemment.

Pour chaque température, 30 simulations de Monte Carlo cinétique sont effectuées. Pour chaque simulation j , la fonction $\bar{d}_j^2(t) = \sum_{i=1}^{N-2} \|\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t=0)\|^2$ est stockée. La diffusivité $D(T)$ est ensuite obtenue comme un sixième de la pente d’une droite ajustant la moyenne des fonctions $\bar{d}_j^2(t)$ de chaque simulation. Ceci est une façon de calculer numériquement la limite de l’égalité suivante :

$$D(T) = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow +\infty} \sum_{i=1}^{N-2} \frac{\|\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t=0)\|^2}{t}$$

On observe sur les courbes $\bar{d}_j^2(t)$ une évolution en escalier plus ou moins prononcée selon la température (cf. figure IV.6). Cette évolution traduit les phénomènes qui donnent lieu à l’auto-diffusion du silicium. Sur les plateaux des marches, le système est bi-lacunaire (comme le montre l’énergie de la boîte qui est sur un niveau bas). La diffusion est alors lente. De temps en temps, mais pendant un temps physique très court, le système passe par deux lacunes séparées. La diffusion est alors très rapide : c’est la partie montante des marches. À basse température, le système est très majoritairement dans un état bi-lacunaire et l’évolution du carré de la distance est presque linéaire avec un coefficient qui correspond au coefficient du plat des marches. Au contraire, à haute température, le système est le plus souvent sous forme de deux lacunes séparées et l’évolution du carré de la distance est à nouveau linéaire avec une pente correspondant à celle des parties montantes des escaliers.

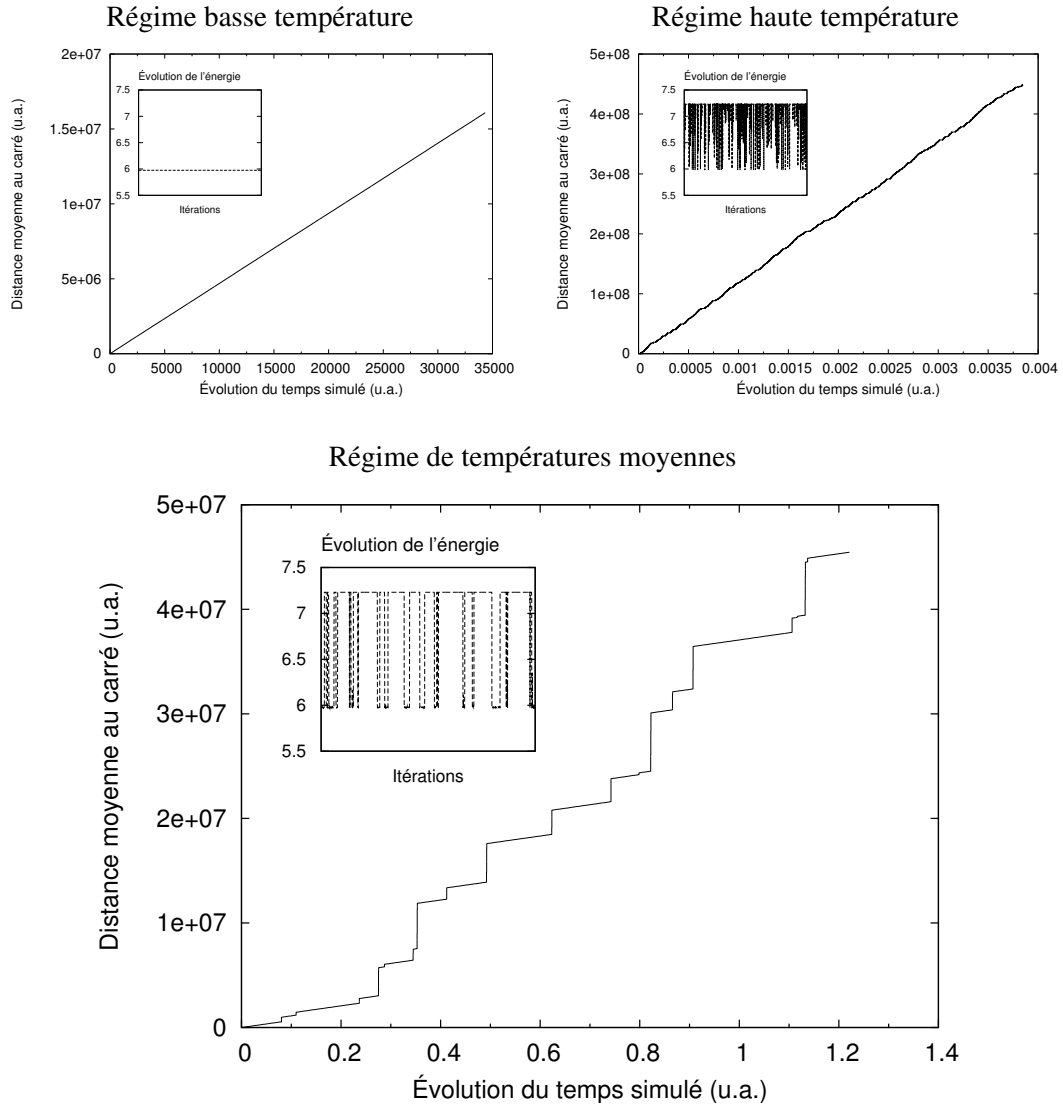


FIG. IV.6 – Tracé de l'évolution du carré de la distance moyenne à l'origine pour chaque silicium en fonction du temps physique simulé, ceci pour trois gammes différentes de températures. L'encadré représente l'évolution de l'énergie de la boîte. On distingue deux niveaux : un niveau haut correspondant à la séparation des deux lacunes et un niveau bas correspondant à l'état bi-lacunaire.

Si l'on trace le logarithme de la diffusivité $D(T)$ en fonction de l'inverse de la température (cf. figure IV.7), on observe l'existence de deux zones linéaires : une à haute température et une à basse température. Dans ces deux gammes la diffusion se modélise donc par une loi d'Arrhénius du type $D(T) = D_0 e^{-\beta E_a}$ où l'énergie d'activation E_a est indépendante de la température. Le fait de pouvoir modéliser la diffusion par une loi de ce type signifie que physiquement la diffusion est assurée par un médiateur unique, caractérisée par une seule barrière. À basse température, ce médiateur est constitué par les bi-lacunes (qui se comportent comme des entités à part entière). À haute température ce sont les mono-lacunes uniquement qui expliquent la diffusion. Ceci confirme les observations faites sur les courbes d'évolution d'énergie de la boîte.

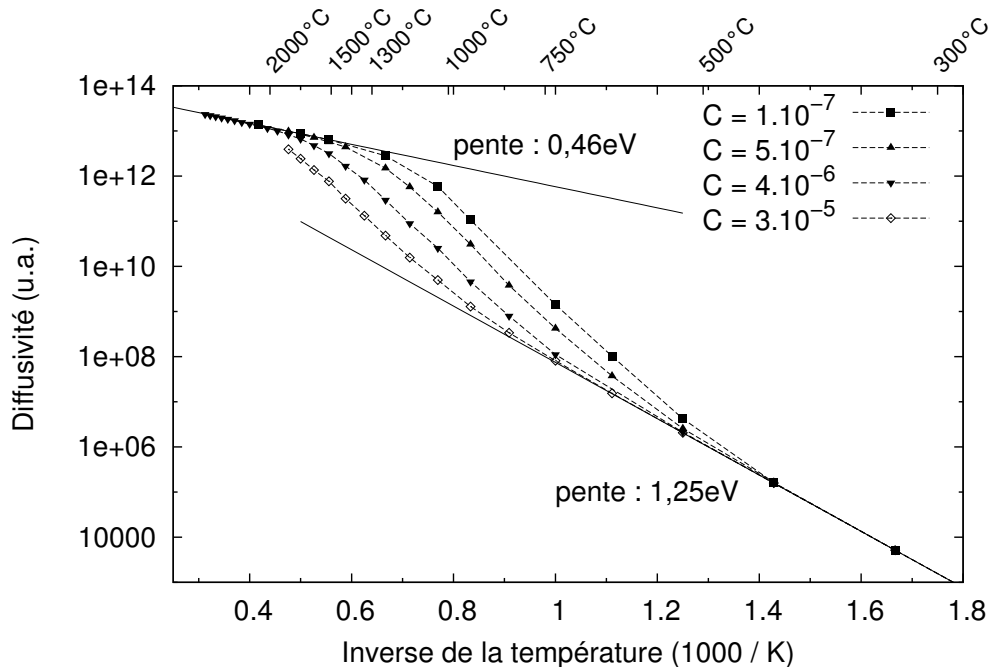


FIG. IV.7 – Le tracé du logarithme de la diffusivité en fonction de l'inverse de la température fait apparaître deux régimes linéaires synonyme de comportement arrhénius (i.e. mouvement élémentaire gouverné par une seule barrière). L'énergie de migration de ces deux régimes vient conforter leur assimilation à un déplacement bi-lacunaire d'une part (basse température) et mono-lacunaire d'autre part (haute température).

L'application de l'opérateur $-\frac{\partial \ln}{\partial \beta}$ à la diffusivité permet d'obtenir l'énergie d'activation effective (cf. figure IV.8). Elle s'identifie ici à l'énergie de migration effective $E_m^{eff}(T)$ puisque les lacunes pré-existent dans la boîte (il n'y a pas de contribution d'une énergie de formation à l'énergie d'activation). On observe l'existence de trois régimes de températures. Comme précédemment annoncé, aux basses et aux hautes températures, E_m^{eff} est une constante et la diffusion est assurée par les mono-lacunes (hautes températures) ou les bi-lacunes (basses températures). Dans le régime intermédiaire, E_m^{eff} présente globalement une augmentation dont l'amplitude dépend de la température. Dans ce régime, le

comportement n'est pas arrhénien : la diffusion ne peut s'expliquer simplement par la médiation d'un type d'élément avec une barrière définie. En suivant l'évolution des boîtes simulées, on associe ce comportement complexe à une diffusion mixte, à la fois mono-lacunaire et bi-lacunaire (ce sont les marches d'escalier précédemment évoquées).

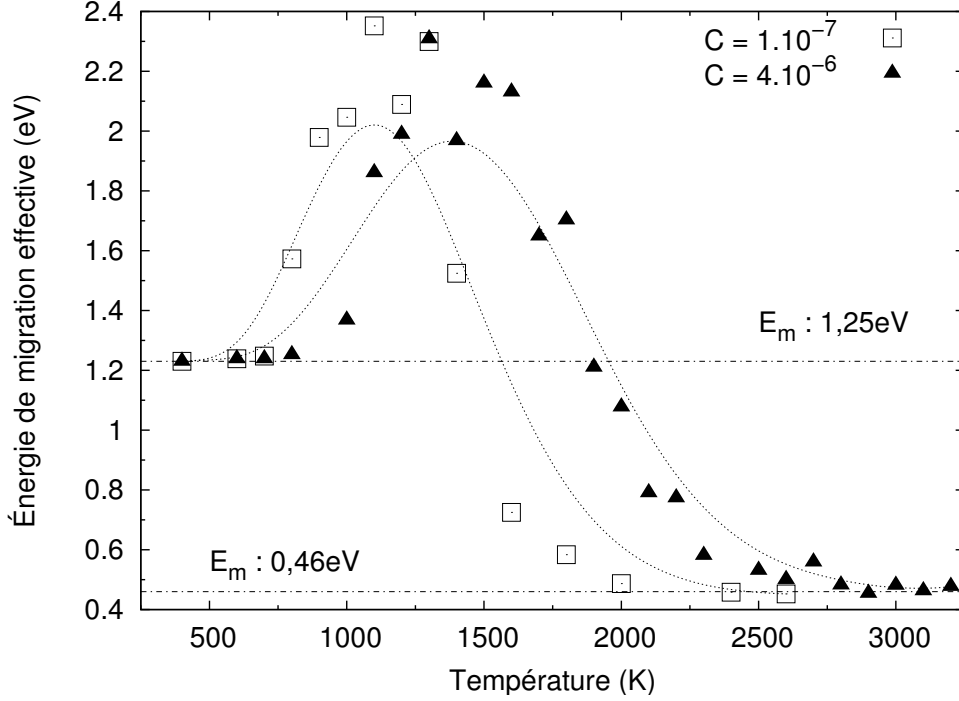


FIG. IV.8 – Le tracé de la dérivée du logarithme de la diffusivité en fonction de l'inverse de la température donne l'énergie effective de migration. Cette énergie est tracée ici en fonction de la température pour deux concentrations en lacunes. Il apparaît deux plateaux d'énergie constante aux hautes et aux basses températures, mais il existe aussi tout un régime intermédiaire où l'énergie de migration varie rapidement avec la température. Cette partie est assez bruitée à cause de la dérivation numérique sur un faible nombre de points. Les courbes en petits pointillés sont des approximations de Bezier sur les jeux de points pour guider la lecture.

Modélisation par un schéma analytique

Pour comprendre mieux l'évolution de E_m^{eff} dans le régime intermédiaire, et pour justifier de son augmentation au-delà des barrières directes introduites dans la simulation, nous avons développé un modèle analytique pour expliquer les résultats Monte Carlo. Ce modèle est le suivant, il postule deux états distincts pour le système : celui avec deux mono-lacunes séparées, indicé 1 ou celui avec une bi-lacune, indicé 2. La diffusivité à tout régime s'écrit comme la moyenne de la diffusivité mono-lacunaire, $D_1(T)$, et de la diffusivité bi-lacunaire, $D_2(T)$.

$$\tilde{D}(T) = f_1(T).D_1(T) + f_2(T).D_2(T) \text{ avec } f_1(T) + f_2(T) = 1 \quad (\text{IV.6})$$

où $f_i(T)$ représente la fraction temporelle passée dans l'état mono-lacunaire (1) ou dans l'état bi-lacunaire (2). Cette formule est valable si les mouvements effectués dans l'un ou l'autre des deux états sont isotropes et de même amplitude. En effet, la distance à l'origine après N pas par un marcheur aléatoire pouvant faire des pas de deux types différents est :

$$d^2 = \left(\sum_j \delta x_j \right)^2 \quad (IV.7)$$

$$= \sum_j \delta x_j^2 + 2 \sum_{j < k} \delta x_j \delta x_k \quad (IV.8)$$

le terme de double produit est nul en moyenne dans l'hypothèse d'isotropie et de même amplitude. En notant n_i le nombre de pas dans l'état i ($n_1 + n_2 = N$), τ_i le temps d'un pas dans l'état i (d'où $D_i = \frac{\delta x_i^2}{\tau_i}$) et τ le temps total ($\tau = n_1 \tau_1 + n_2 \tau_2$), on peut séparer le terme des carrés en une somme de deux termes, un par état :

$$\langle d^2 \rangle = n_1 \delta x_1^2 + n_2 \delta x_2^2 \quad (IV.9)$$

$$= n_1 \tau_1 D_1 + n_2 \tau_2 D_2 \quad (IV.10)$$

$$\text{puis en divisant par } \tau, D(T) = \frac{n_1 \tau_1}{\tau} D_1(T) + \frac{n_2 \tau_2}{\tau} D_2(T) \quad (IV.11)$$

d'où la formule IV.6.

Pour obtenir E_m^{eff} , on applique l'opérateur $-\frac{\partial \ln}{\partial \beta}$ à l'équation IV.6, ce qui donne :

$$\tilde{E}_m^{eff} = \frac{f_1(T) \cdot D_1(T) \cdot E_m^1 + f_2(T) \cdot D_2(T) \cdot E_m^2 - \frac{\partial f_1(T)}{\partial \beta} \cdot D_1(T) - \frac{\partial f_2(T)}{\partial \beta} \cdot D_2(T)}{f_1(T) \cdot D_1(T) + f_2(T) \cdot D_2(T)} \quad (IV.12)$$

Pour expliciter les termes faisant intervenir les fractions temporelles, il faut donner un modèle d'occupation des deux états 1 et 2. Nous avons choisi un modèle de Boltzmann : $f_i(T) = \frac{e^{-\beta F_i}}{e^{-\beta F_1} + e^{-\beta F_2}}$ où F_i est l'énergie libre de l'état i ($F_i = E_f^i - T S^i$). L'entropie S^i correspond à de l'entropie configurationnelle. Elle s'écrit $S^i = k_B \ln \eta^i$ avec η^i le nombre de configurations équivalentes pour l'état i . Dans le cas de l'état mono-lacunaire (cad deux lacunes séparées) dans une boîte avec N sites, $\eta^1 = \frac{N(N-5)}{2}$. Pour l'état bi-lacunaire, $\eta^2 = \frac{4N}{2}$. On se place dans le cas où N est grand, ce qui permet d'écrire $\eta^1 \simeq \frac{N^2}{2}$. Par commodité, on exprime le terme d'entropie en fonction de la concentration $C = \frac{2}{N}$. Enfin, le fait d'avoir explicité les fractions temporelles en fonction de β permet de réécrire l'équation IV.12 :

$$E_m^{eff} = f_\alpha(T) \cdot E_m^1 + (1 - f_\alpha(T)) \cdot E_m^2 + f_\gamma(T) \cdot \Delta E_f \quad (IV.13)$$

$$\text{avec } f_\alpha(T) = \frac{f_1(T) \cdot D_1(T)}{f_1(T) \cdot D_1(T) + f_2(T) \cdot D_2(T)} \quad (IV.14)$$

$$\text{et } f_\gamma(T) = \frac{f_1(T) \cdot f_2(T) \cdot (D_1(T) - D_2(T))}{f_1(T) \cdot D_1(T) + f_2(T) \cdot D_2(T)} \quad (IV.15)$$

$$\text{et } \Delta E_f = E_f^1 - E_f^2 = 2E_f^{\text{mono}} - E_f^{\text{bi}} \quad (IV.16)$$

$$\text{et } D_i(T) = D_0 e^{-\beta E_m^i} \quad (IV.17)$$

$$\text{et } f_1(T) = \frac{1}{1 + 2 \cdot C \cdot e^{\beta \Delta E_f}} \text{ et } f_2(T) = 1 - f_1(T) \quad (IV.18)$$

On notera que f_α et f_γ sont des fonctions comprises entre 0 et 1¹. L'énergie de migration effective s'écrit donc comme une somme pondérée des énergies propres de migration des deux états à laquelle il faut ajouter un terme correspondant à l'énergie de dissociation de la bi-lacune (ΔE_f).

Ce modèle fait intervenir comme seuls paramètres les énergies de formation de la mono- et de la bi-lacune, les énergies de migration associées, ainsi que la concentration totale en lacune. Il est important de noter que dans ce modèle, la concentration est indépendante de la température et s'apparente donc à une concentration de sur-saturation.

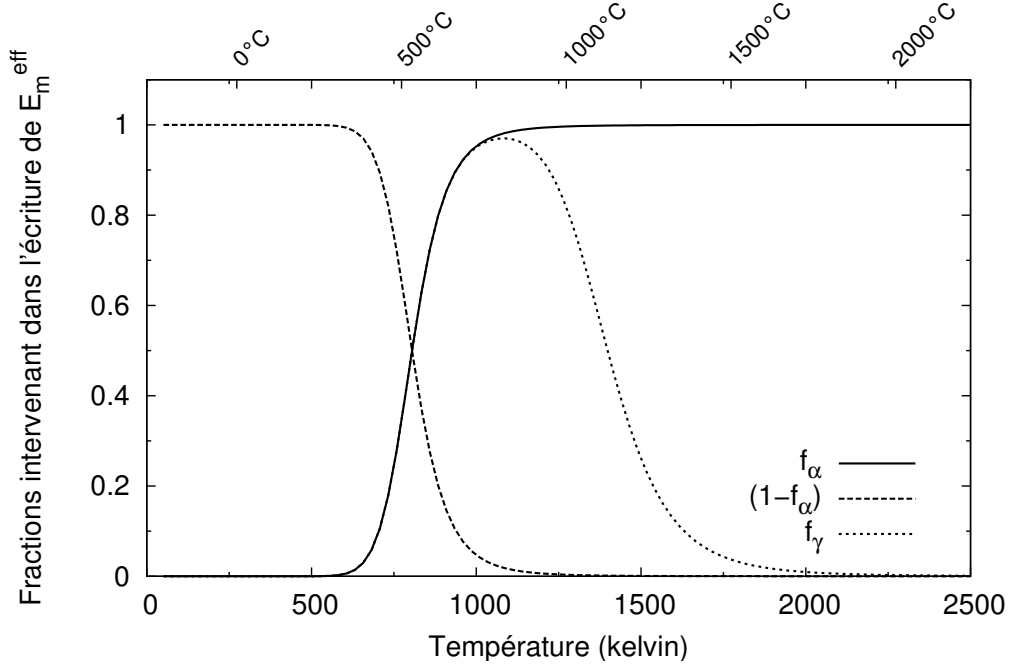


FIG. IV.9 – Évolution des fractions f_α , $(1-f_\alpha)$ et f_γ en fonction de la température pour les paramètres suivants : $E_f^1 = 3,56\text{eV}$, $E_f^2 = 5,26\text{eV}$, $E_m^1 = 0,45\text{eV}$, $E_m^2 = 1,24\text{eV}$ et $C = 10^{-7}\text{at}^{-1}$.

L'apparition de la diffusion en trois régimes correspond aux valeurs prises par les fractions f_α , $(1-f_\alpha)$ et f_γ . On voit sur la figure IV.9 que :

- à haute température, le terme f_α est proche de 1 et domine $(1-f_\alpha)$ et f_γ . C'est le régime où la diffusion est purement mono-lacunaire.
- à basse température, le terme $(1-f_\alpha)$ est proche de 1 et domine f_α et f_γ . C'est le régime où la diffusion est purement bi-lacunaire.

¹C'est évident pour f_α qui s'écrit $\frac{a}{a+b}$ avec a et b positifs. On peut s'en convaincre pour f_γ en remarquant que $f_\gamma = f_\alpha - f_1$ ce qui implique que f_γ est majorée par 1 puisque $f_\alpha < 1$ et $f_1 > 0$ et f_γ est minorée par 0 dans sa première formulation car les mono-lacunes sont plus rapides que les bi-lacunes, ce qui se traduit par $D_1 > D_2$.

- dans une gamme de températures intermédiaires, les termes f_α et f_γ sont dominant. C’est le régime où la diffusion est gouvernée par la dissociation de la bi-lacune. Dans ce régime, l’énergie efficace de migration vaut en première approximation $E_m^{eff} = E_m^1 + \Delta E_f$.

On retrouve les trois régimes sur la courbe de l’énergie effective de migration, comme représentée sur la figure IV.10. Les deux régimes extrema (régime mono- ou régime bi-lacunaire) présentent bien un comportement d’Arrhénius. On voit aussi que l’accord avec les simulations Monte Carlo est bon. Ce modèle représente donc correctement les trois régimes et permet d’expliquer la variation importante de l’énergie effective de migration dans le régime intermédiaire : c’est une zone où la diffusion est gouvernée par la dissociation des bi-lacunes et par la diffusion mono-lacunaire.

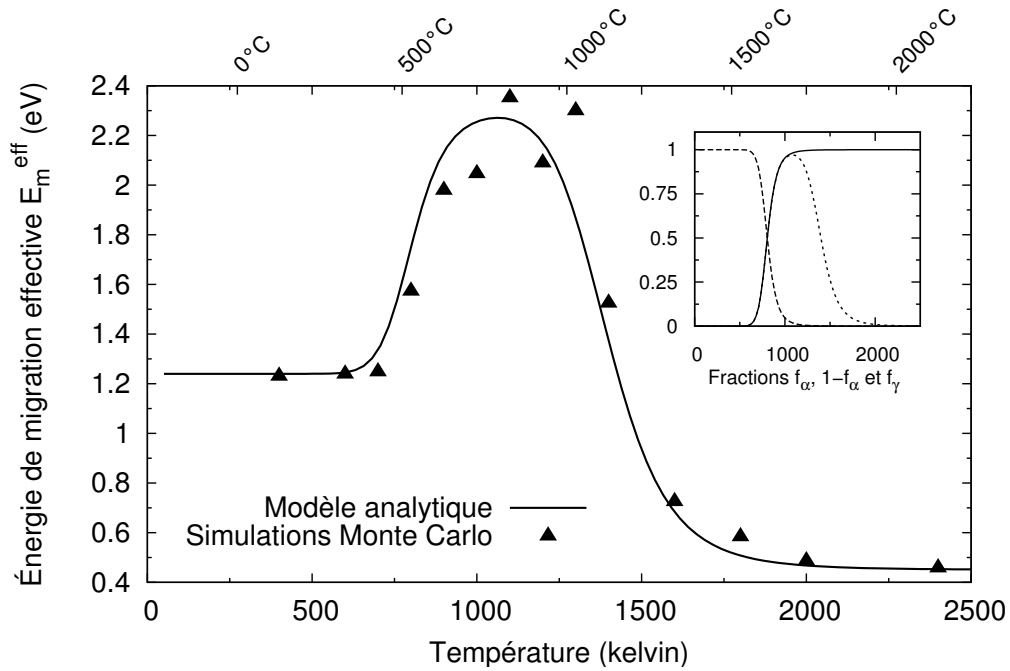


FIG. IV.10 – Évolution de l’énergie effective de migration pour les paramètres suivants : $E_f^1 = 3,56\text{eV}$, $E_f^2 = 5,26\text{eV}$, $E_m^1 = 0,45\text{eV}$, $E_m^2 = 1,24\text{eV}$, $C = 10^{-7}\text{at}^{-1}$. L’accord avec les points issus de la simulation Monte Carlo est correct.

On peut s’intéresser maintenant à l’effet de la concentration en sursaturation. Quand celle-ci diminue, le régime intermédiaire se déplace vers les basses températures. Ceci s’explique facilement par le fait qu’à forte concentration, il faut un taux de dissociation élevé (donc une température plus élevée) pour contrecarrer la plus grande probabilité de recombinaison. Au contraire, quand la concentration diminue, la probabilité de recombinaison devient plus faible donc le taux de dissociation peut se trouver moins élevé pour obtenir le régime intermédiaire. Ce comportement est observé dans le Monte Carlo et est correctement reproduit par le modèle analytique (cf. figure IV.11). On peut aussi remarquer que

quand la concentration en sur-saturation tend vers 0, les régimes bi-lacunaire et dissociatifs tendent à disparaître au profit d'un régime purement mono-lacunaire sur toute la gamme de températures.

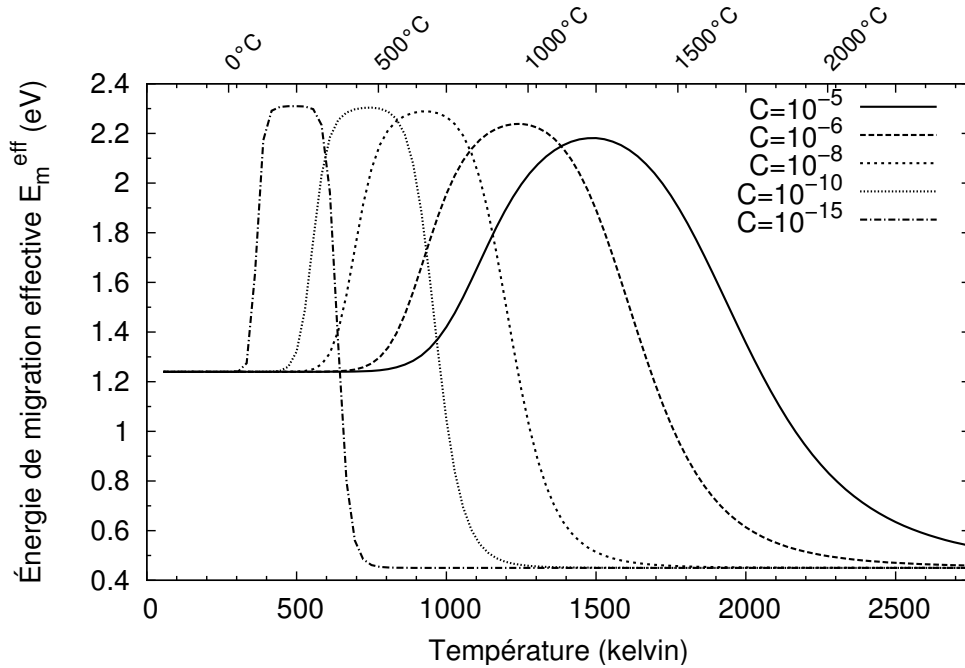


FIG. IV.11 – Évolution de l'énergie effective de migration pour les mêmes paramètres que pour la figure IV.10. Le paramètre de concentration varie de façon à illustrer le déplacement vers les basses températures du régime de diffusion par dissociation.

IV 2.3) Rôle des lacunes thermiques

Dans les simulations précédentes, les lacunes sont créées de façon artificielle dans le matériau et leur concentration ne prend pas en compte les lacunes activées thermiquement. Nous allons voir maintenant comment rajouter ces lacunes dans le modèle et nous discuterons de leur rôle dans la diffusion.

Dans ce cas, la diffusion effective s'écrit toujours comme la moyenne des diffusions mono- et bi-lacunaires (cf. équation IV.6). Par contre, on va chercher à exprimer les fractions $f_i(T)$ avec un nombre variable de lacunes.

Nous considérons un ensemble thermodynamique grand canonique contenant du silicium et des lacunes en nombre variable. Le système étudié est constitué par trois sortes d'éléments, pouvant occuper N positions :

- un élément étiqueté 0 représentant un silicium ;
- un deuxième élément étiqueté 1 correspondant à une mono-lacune ;

– et un dernier élément, repéré par un indice 2, symbolisant une bi-lacune.

Ce formalisme ne représente pas la réalité du réseau silicium, mais il est adopté pour simplifier l'écriture des équations par la suite. On associe à ces différents éléments deux réservoirs de potentiels chimiques μ_1 et μ_2 liés respectivement à des mono-lacunes d'énergie E_1 et à des bi-lacunes d'énergie E_2 dans le cristal. Les positions occupées par du silicium ont un réservoir et une énergie de formation qui servent de références et qui n'interviennent donc pas dans le calcul.

Les probabilités d'occupation des positions du système par les états 0, 1 ou 2 sont données alors par :

$$p_0 = \Omega \quad (IV.19)$$

$$p_1 = \Omega e^{-\beta(E_1 - \mu_1)} \quad (IV.20)$$

$$p_2 = \Omega e^{-\beta(E_2 - \mu_2)} \quad (IV.21)$$

$$\text{avec } \Omega = \frac{1}{1 + e^{-\beta(E_1 - \mu_1)} + e^{-\beta(E_2 - \mu_2)}} \quad (IV.22)$$

Il faut ensuite écrire $e^{\beta\mu_1}$ et $e^{\beta\mu_2}$ en fonction de grandeurs mesurables du système (comme la concentration) pour pouvoir obtenir une forme analytique explicite. On note par la suite $C(T)$ (ou simplement C) la concentration *totale* en lacunes dans le système. Cette concentration totale correspond à la somme de toutes les lacunes divisée par la somme de toutes les lacunes et de tous les siliciums présents dans le système. Elle s'écrit :

$$C = \frac{n_1 + 2n_2}{n_0 + n_1 + 2n_2} \quad (IV.23)$$

$$= \frac{p_1 + 2p_2}{1 + p_1 + 2p_2} \quad (IV.24)$$

où les n_i correspondent aux nombres de positions occupés par un état i . De même, les fractions $f_i(T)$ recherchées s'écrivent $f_i(T) = \frac{ip_i}{p_1 + 2p_2}$.

En prenant comme hypothèse que le réservoir de bi-lacunes fournit des éléments au système deux fois moins facilement que le réservoir de mono-lacunes, on peut écrire $\mu_1 = \mu$ et $\mu_2 = 2\mu$. Cette hypothèse traduit le fait que physiquement, la méthode de création des bi-lacunes est dominée par le mécanisme qui consiste à créer deux mono-lacunes et à les rassembler. On pose ensuite $X = e^{\beta\mu}$, ce qui permet d'écrire :

$$C = \frac{Xe^{-\beta E_1} + 2X^2e^{-\beta E_2}}{1 + Xe^{-\beta E_1} + 2X^2e^{-\beta E_2}} \quad (IV.25)$$

La résolution de cette équation du second degré permet d'écrire X (on ne garde que la racine positive puisque X est une exponentielle) en fonction de C , de $b = e^{-\beta E_1}$ et de $a = 2e^{-\beta E_2}$:

$$X = \frac{1}{2} \frac{b}{a} \left(\sqrt{1 + 4 \frac{a}{b^2} \frac{C}{1-C}} - 1 \right) \quad (IV.26)$$

On peut réaliser un développement limité au premier ordre par rapport à C , ce qui donne :

$$e^{\beta\mu} = X \simeq Ce^{+\beta E_1} \quad (IV.27)$$

D'où l'écriture approchée des fractions $f_i(T)$:

$$\begin{cases} f_1(T) = \frac{1}{1+2C(T)e^{+\beta\Delta E_f}} \\ f_2(T) = 1 - f_1(T) \end{cases} \quad (\text{IV.28})$$

avec $\Delta E_f = 2E_1 - E_2$ comme définie précédemment dans le cas canonique.

L'écriture des fractions $f_i(T)$ quand le nombre de lacunes est variable s'écrit donc comme dans le cas où le nombre de lacunes est fixé à 2 par boîte (cf. équation IV.18) avec la différence suivante : la concentration totale en lacune C devient dépendante de la température ($C(T)$). Elle est fixe en canonique alors qu'elle peut prendre n'importe quelle forme dépendante de la température dans le modèle grand canonique. Comme $C(T)$ est une fonction de μ , choisir une forme arbitraire pour C revient à dire que l'on considère un μ effectif dépendant de la température. À chaque température, on choisit un nouveau μ qui impose la concentration totale dans notre système. Ceci est valable si le système que l'on souhaite modéliser a atteint un état d'équilibre thermique pour chaque température qui nous intéresse.

On obtient ensuite l'énergie de migration effective en calculant l'équation IV.12. Ce qui donne, en conservant les notations des paragraphes précédents :

$$E_m^{eff} = f_\alpha^{\text{th}}(T).E_m^1 + (1 - f_\alpha^{\text{th}}(T)).E_m^2 + f_\gamma^{\text{th}}(T)\Delta E_f + \underbrace{f_\gamma^{\text{th}}(T)\frac{\partial \ln C}{\partial \beta}}_{\text{Terme supplémentaire}} \quad (\text{IV.29})$$

Dans cette équation, nous appellerons \bar{E}_f^{th} le terme supplémentaire qui est rajouté par la dépendance en température de la concentration. Il est important de remarquer que les fractions f_α^{th} et f_γ^{th} sont algébriquement égales aux fractions f_α et f_γ précédemment introduites. Par contre leur évolution en fonction de la température peut varier du fait que la concentration C n'est plus indépendante de T .

Nous allons étudier le comportement numérique du modèle en prenant une forme particulière pour la concentration² : $C = C^{\text{sat}} + e^{-\beta E_f^{\text{mono}}}$, où C^{sat} correspond à une concentration en sur-saturation pour les lacunes, induite par exemple par une irradiation. À cette concentration de sur-saturation s'ajoute une variation thermique donnée par le terme $e^{-\beta E_f^{\text{mono}}}$. Dans ce cas, les lacunes thermiques sont obtenues par création de mono-lacunes. On peut prendre $C^{\text{sat}} = 0$ pour décrire un matériau dont les lacunes seraient simplement thermiques.

L'évaluation du terme supplémentaire \bar{E}_f^{th} pour ce modèle particulier de concentration totale donne :

$$\bar{E}_f^{\text{th}} = f_\gamma^{\text{th}} \frac{\partial \ln C}{\partial \beta} = -f_\delta^{\text{th}}(T).E_f^{\text{mono}} \quad (\text{IV.30})$$

$$\text{avec } f_\delta^{\text{th}}(T) = \frac{f_\gamma^{\text{th}}}{1 + \frac{C^{\text{sat}}}{C^{\text{th}}}} \quad (\text{IV.31})$$

²En toute rigueur, il faut écrire $C = \frac{C^{\text{sat}} + C^{\text{th}}}{C^{\text{sat}} + 1}$ pour obtenir que C tend vers 1 quand T tend vers l'infini. Toutefois, il faut garder à l'esprit que $C \ll 1$ et en particulier $C^{\text{sat}} \ll 1$ d'où l'écriture donnée.

Pour étudier l'influence des lacunes thermiques sur les résultats établis précédemment avec C indépendant de la température, il faut analyser comment les fractions f_α^{th} , f_γ^{th} et f_δ^{th} se comportent réciproquement par rapport aux fractions f_α , f_γ et 0 (puisque le terme \bar{E}_f^{th} n'existe pas pour une concentration constante).

Pour les valeurs numériques données ($E_f^{\text{mono}} = 3,56\text{eV}$, $E_f^{\text{bi}} = 5,26\text{eV}$, $E_m^{\text{mono}} = 0,45\text{eV}$ et $E_m^{\text{bi}} = 1,24\text{eV}$), les évolutions des fractions f_α^{th} et f_γ^{th} sont identiques à celles des fractions f_α et f_γ dans une gamme de températures inférieures à 3000K malgré le passage de C à $C(T)$. En effet, l'introduction de la dépendance à $C(T)$ dans f_α^{th} et f_γ^{th} se fait uniquement par la fraction f_1 (puisque D_1 et D_2 sont indépendants de C). Or on constate sur la figure IV.12 que le décrochement entre $f_1(C)$ et $f_1(C(T))$ n'apparaît qu'au-delà de 3000K : lorsque C est indépendant de T , f_1 tend vers 1 alors que quand C dépend de T , f_1 tend vers $\frac{1}{2}$.

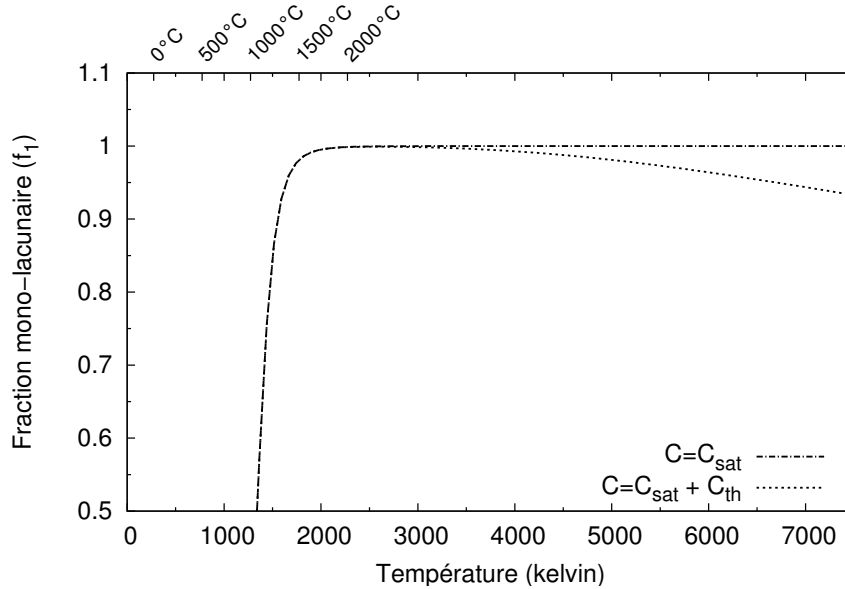


FIG. IV.12 – Tracé de la fraction de population dans l'état mono-lacunaire, avec une concentration dépend ou non de la température. Lorsque C est indépendant de T , la fraction tend vers 1. Au contraire, quand C dépend de T , f_1 décroît aux hautes températures. Aux basses températures, la valeur de f_1 n'est pas modifiée.

Par ailleurs, quelle que soit la valeur de C^{sat} , la fraction f_δ^{th} est toujours négligeable devant 1 dans la gamme de températures inférieures à 3000K, comme le montre la figure IV.13.

Les conclusions suivantes peuvent être tirées :

- Quand $C^{\text{sat}} = 0$, c'est-à-dire pour une population lacunaire purement thermique obtenue par création mono-lacunaire, et dans une gamme de températures inférieures à 3000K, on a $f_\alpha^{\text{th}} = 1$ et $f_\gamma^{\text{th}} = 0$. Ceci se traduit par une diffusion purement mono-lacunaire avec une migration effective

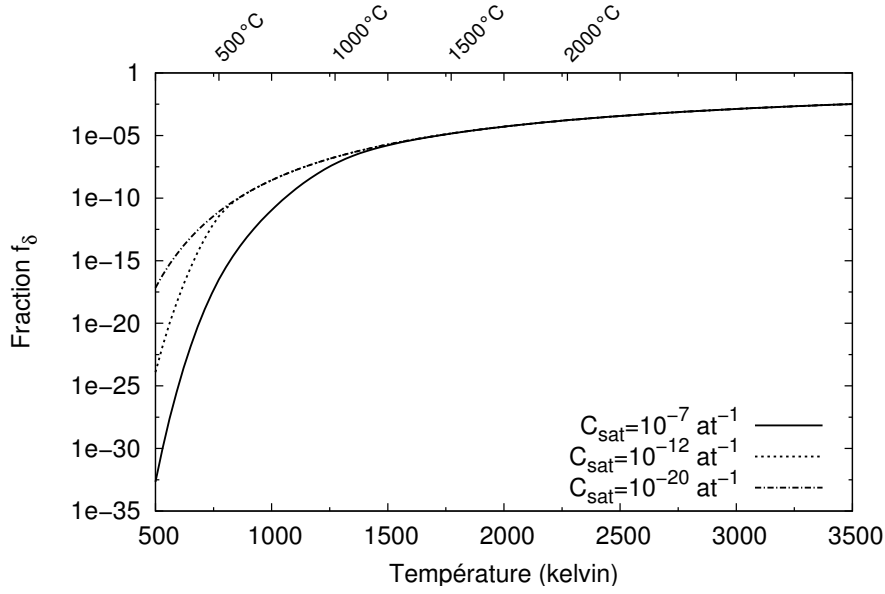


FIG. IV.13 – La fraction f_δ vient pondérer le terme supplémentaire ajouté par la dépendance en température de la concentration dans l'écriture de l'énergie de migration. Pour le modèle $C = C^{\text{sat}} + e^{-\beta E_f^{\text{mono}}}$, f_δ reste négligeable pour $T < 3000\text{K}$.

constante, égale à la valeur mono-lacunaire. On peut interpréter ceci de la façon suivante : les bi-lacunes sont plus intéressantes énergétiquement, mais les mono-lacunes thermiques restent (dans la gamme de températures observées) trop peu nombreuses pour permettre leur regroupement, d'où une diffusion purement mono-lacunaire.

- Quand C^{sat} est strictement positif, les conclusions de la partie précédente sur la diffusion à concentration fixée restent valables. À savoir, il existe une zone de températures où la transition entre la diffusion bi-lacunaire (basse température) et la diffusion mono-lacunaire (haute température) s'effectue par un mécanisme dissociatif, augmentant ainsi l'énergie de migration effective. Cette zone est d'autant plus piquée et décalée vers les basses températures que la concentration en sur-saturation est faible (cf. figure IV.11).

IV 2.4) Comparaisons avec les expériences

Grâce aux résultats du modèle, on peut obtenir des abaques pour différentes concentrations en sur-saturation de lacunes permettant de connaître l'énergie effective de migration dans une gamme donnée de températures. On peut aller plus loin en utilisant des modèles de concentration tenant compte de la variation thermique du nombre de lacunes en sursaturation.

On peut ainsi expliquer les résultats de différentes expériences d'auto-diffusion dans le silicium dont les résultats sont en apparence contradictoires.

Dans leur article de 2004, Ranki *et al.* [111] ont mesuré l'énergie de migration lacunaire dans du silicium fortement dopé à l'aide de mesures de durée de vie du positron. Cette technique permet de déceler des concentrations en lacunes supérieures à $2 \cdot 10^{-7} \text{ at}^{-1}$. Ceci correspond pour notre modèle à un système contenant des lacunes thermiques, mais surtout avec une sur-saturation entraînée par le fort dopage. Pour les concentrations et les températures indiquées (entre 650 et 900K) dans l'article, leur étude se trouve dans une région où l'on s'attend à ce que la diffusion soit purement bi-lacunaire. Leur valeur observée de 1,2eV pour la migration vient donc conforter notre prédiction de mouvement bi-lacunaire dont l'énergie est 1,3eV.

Bracht *et al.* [112] ont publié en 2003 des mesures d'auto-diffusion dans le silicium pour un échantillon soumis à une irradiation par des protons. Grâce à un modèle de cinétique, les auteurs ont extrait la participation du mécanisme lacunaire à l'énergie de migration et ont mesuré le taux d'apparition de ce défaut au cours de l'irradiation. En prenant, là encore, un modèle de concentration totale basé sur une concentration de sur-saturation plus une variation thermique ; et en se plaçant dans la gamme de températures indiquée (autour de 1100K), avec une concentration basée sur les valeurs de flux annoncées, notre modèle propose une diffusion par phénomène de dissociation avec une énergie de migration effective de 2,1eV. Cette valeur est en bon accord avec la valeur proposée par les auteurs de l'article : $1,8 \pm 0,5 \text{ eV}$.

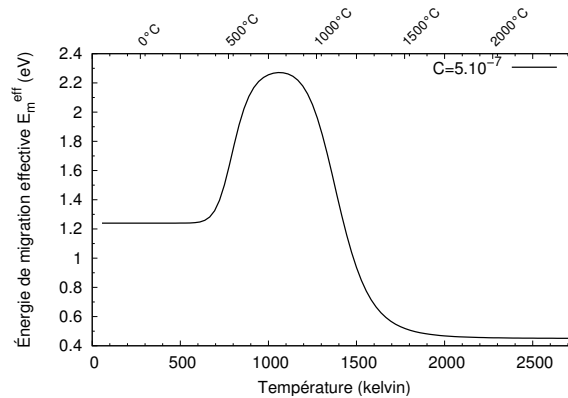


FIG. IV.14 – Rappel de la forme de l'énergie de migration effective, proposée par le modèle (avec ou sans lacunes thermiques) pour une concentration en sur-saturation de 10^{-7} at^{-1} .

IV 3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous venons d'explorer en détail l'auto-diffusion dans le silicium par médiation lacunaire. Il ressort de cette étude les deux points suivants :

- La diffusion des mono-lacunes est une diffusion rapide dans le matériau alors que la diffusion d'agrégats (quelle que soit leur taille) est lente : à 1000K, par exemple, la diffusivité est divisée par $\simeq 10^5$ entre les mono-lacunes et les agrégats de 2, 3 ou 4 lacunes.
- Le mécanisme de diffusion des agrégats correspond au schéma suivant : l'agrégat se sépare d'une lacune qui diffuse rapidement dans le matériau avant de rejoindre un nouvel agrégat. Dans le même temps, l'agrégat se déforme localement et lentement.

Ce dernier point présente une caractéristique très importante pour la diffusion et qu'il est assez probable de retrouver dans d'autres cas que l'auto-diffusion du silicium. On se trouve, en effet, en présence de plusieurs médiateurs (d'un côté, les agrégats et de l'autre les mono-lacunes) dont la capacité à faire diffuser une espèce dans le matériau est sensiblement différente (les mono-lacunes ont une barrière de diffusion 4 fois plus faible que les bi-lacunes). De plus, le médiateur le plus lent est celui dont la présence dans le matériau est la plus probable (l'énergie d'une bi-lacune fait gagner $\simeq 1,3\text{eV}$ par rapport à deux mono-lacunes séparées).

On observe alors une compétition entre les médiateurs dont l'issue est fonction de la température. Dans une gamme de basses températures, le médiateur le plus facilement thermiquement activé assure la diffusion et impose sa cinétique. À l'inverse, dans une gamme de hautes températures, la sélection thermique des différents médiateurs disparaît et le médiateur le plus rapide impose, à son tour, sa cinétique.

Dans une gamme de températures intermédiaires, on ne peut décider à l'avance, uniquement à partir de la connaissance des énergies de formation et des énergies de barrière en jeu, comment la diffusion aura lieu. On peut toutefois affirmer que des échanges entre les différents médiateurs ont lieu et que l'énergie de migration effective n'est plus une simple fonction des barrières introduites en entrée dans le calcul mais qu'elle dépend aussi des énergies de dissociation.

Cette conclusion est en particulier applicable dans le cas du mouvement du germanium dans le silicium par médiateur interstitiel : en effet, nous avons vu que l'état le plus probable est celui de l'interstitiel dissocié mixte. Pourtant son chemin de diffusion est complexe et présente les barrières les plus grandes, alors que des états moins probables comme les interstitiels Si^H et Ge^H ont une diffusion moins coûteuse.

Ceci montre l'intérêt et même la nécessité de réaliser des simulations de Monte Carlo à la suite de calculs *ab initio* si l'on veut passer d'informations de l'échelle des atomes à des informations macroscopiques.

Il reste toutefois de nombreux points non traités dans ce chapitre mais qui constitueraient pourtant une continuation intéressante de ce travail :

- On peut s'interroger sur l'influence du germanium dans la diffusion lacunaire ; en particulier, comment l'effet de piégeage des lacunes par les atomes de germanium peut modifier les cinétiques de diffusion du silicium comme du germanium.
- Comme on vient de le voir, il est nécessaire pour quantifier la diffusion interstitielle à partir des données sur les barrières microscopiques obtenues par *ab initio*, d'effectuer des simulations de Monte Carlo. Mais l'établissement d'un code adapté aux motifs interstitiels du silicium soulève plusieurs problèmes liés à l'implémentation de la grande diversité de sites accessibles.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Le premier objectif de ce travail consistait à étudier les phénomènes de diffusion atomique dans Si et SiGe par l'intermédiaire de méthodes numériques.

Pour cela, nous avons obtenu par calcul *ab initio* les géométries et les énergies de formation des principaux défauts du silicium, du germanium et des systèmes $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$ faiblement concentrés en Ge. Il ressort de cette étude, en accord avec les travaux expérimentaux et numériques existant, que les défauts lacunaires sont majoritairement présents dans le germanium, au détriment des défauts interstitiels. Les comportements du silicium et du $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$ sont sensiblement différents du germanium puisqu'ils présentent dans les deux systèmes des énergies de formation comparables pour les lacunes et les interstitiels, avec une importance un peu plus grande donnée aux interstitiels. Nous avons aussi effectué une étude complète des agrégats lacunaires de petites tailles apportant une confirmation *ab initio* de la stabilité de ces complexes par rapport aux résultats existants obtenus en liaisons fortes. Enfin, dans les trois matériaux, les défauts intrinsèques (non encore observés expérimentalement mais prédits par le calcul) semblent être les défauts de plus basses énergies.

Nous avons ensuite étudié les mécanismes élémentaires permettant le mouvement, en particulier dans $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$, ce qui constitue un travail original. Nous avons comparé nos résultats avec les données numériques et expérimentales existantes. Les mouvements lacunaires dans les matériaux simples (Si ou Ge) sont des mouvements caractérisés par une barrière unique un peu inférieure à 0,3eV dans les deux matériaux. L'énergie d'activation obtenue, associée à l'auto-diffusion lacunaire dans ces matériaux, est en parfait accord avec les mesures expérimentales. Dans $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$, la diffusion du germanium par mécanisme lacunaire, est assurée par un ensemble de cycles de captures/séparations entre les atomes de germanium et les lacunes.

Les mouvements interstitiels sont plus complexes du fait de la grande variété de configurations de basse énergie. Notre étude exhaustive des mécanismes dans $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$ a montré les liens qui relient les positions interstitielles entre elles. Elle met en avant le fait qu'il n'existe pas de mouvement direct permettant de relier les interstitiels de plus basse énergie (c'est-à-dire les interstitiels dissociés [110]) mais que les mouvements peuvent avoir lieu par de multiples chemins entre les interstitiels hexagonaux.

Pour les mouvements complexes, le calcul de leur énergie d'activation ne s'obtient pas directement à partir des barrières élémentaires obtenues et nécessite une intégration par simulations Monte Carlo.

Nous avons effectué ces calculs pour le système lacunaire dans le silicium afin d'étudier l'influence de l'agrégation. Cette étude a mis en avant la nécessité de comprendre la diffusion mono-lacunaire et bi-lacunaire. En effet, pour des agrégats de taille plus importante, la diffusion a lieu grâce à des cycles de capture et de dissociation d'une ou deux lacunes, alors que l'agrégat principal reste quasiment immobile.

En conclusion de cet objectif, nous avons apporté par ce travail une continuation aux travaux numériques existants quant à la diffusion dans Si, en particulier en détaillant les mécanismes qui ont lieu dans $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$ pour les trois classes de défauts, lacunaires, interstitiels et concertés.

L'étude de l'exemple de la diffusion des agrégats de lacunes dans le silicium a permis d'illustrer le second objectif de ce travail qui est un objectif méthodologique, à savoir, montrer la nécessité de coupler une étude Monte Carlo aux calculs *ab initio* pour obtenir des informations à une échelle plus grande que l'échelle atomique.

En effet, la seule connaissance des barrières des mouvements lacunaires ne permet pas de décrire directement les phénomènes de dissociation dont l'influence sur l'énergie effective de migration est grande. La diffusion de la bi-lacune donne l'exemple d'une gamme de températures et d'un système où la barrière de diffusion est gouvernée non plus par les barrières simples du mouvement mais aussi par la différence d'énergies entre les états rencontrés durant la diffusion. Nous avons proposé, dans ce cas assez simple mais important, un modèle analytique permettant d'analyser les résultats de l'étude Monte Carlo et d'expliquer la dispersion des résultats expérimentaux. Un tel modèle peut, dans ce cas particulier, permettre d'aller au-delà des simulations atomistiques en permettant des études plus rapides et plus systématiques.

Perspectives

La continuation directe de ce travail passe par la simulation Monte Carlo de la diffusion interstitielle de façon à obtenir l'énergie de migration effective en jeu et pouvoir la comparer avec les valeurs obtenues dans les expériences de diffusion.

D'autres études pourraient être menées en parallèle en utilisant la même démarche et le même type d'outils, afin de quantifier l'influence de la concentration en germanium sur les phénomènes décrits dans cette thèse.

Enfin, plusieurs approximations utilisées dans ce travail devront être approfondies afin de vérifier leur validité :

- Au niveau des calculs *ab initio*, les paramètres influant sur la convergence comme le choix des fonctionnelles pourraient être testés dans la mesure où des valeurs expérimentales permettraient la comparaison.
- Au niveau du Monte Carlo, il faudrait étudier les problèmes d'entropie sur les termes en préfacteurs dans le Monte Carlo cinétique afin d'affiner les influences respectives des états étudiés sur la diffusion.

Finalement, le modèle analytique simple que nous avons dérivé dans le cas de la diffusion des lacunes dans le silicium est un exemple de ce qu'il convient maintenant de développer pour intégrer les résultats de calculs multi-échelles dans les simulateurs industriels, logiciels servant à la réalisation concrète de nouveaux dispositifs micro-électroniques.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. A. Logan, Physical Review **101**, 1455-1459 (1956).
- [2] G. D. Watkins and J. W. Corbet, Physical Review **134**, A1359 (1964).
- [3] I. Vilfan, F. Lançon and J. Villain, Surface Science **392**, 62-68 (1997).
- [4] S. Goedecker, T. Deutsch and L. Billard, Physical Review Letters **88**, 235501 (2002).
- [5] *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, 1989.
- [6] K. Carling and G. Wahnström, Physical Review Letters **85**, 3862 (2004).
- [7] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias and J. D. Joannopoulos, Review of Modern Physics **64**, 1045 (1992).
- [8] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Physical Review B **13**, 5188 (1976).
- [9] S. Ögüt and J. R. Chelikowsky, Physical Review B **64**, 245206 (2001).
- [10] J. C. Phillips, Physical Review **112**, 685 (1958).
- [11] M. L. Cohen and V. Heine, Solid State Physics **24**, 37 (1970).
- [12] M. T. Yin and M. L. Cohen, Physical Review B **25**, 7403 (1982).
- [13] S. Goedecker, M. Teter and J. Hutter, Physical Review B **54**, 1703-1710 (1996).
- [14] *Numerical Recipes* page 302. Press Syndicate of the University of Cambridge, 1989.
- [15] P. Pulay, Chemical Physics Letters **73**, 393 (1980).
- [16] A. R. Oganov, J. P. Brodholt and G. D. Price, Nature **411**, 934 (2001).
- [17] A. R. Oganov and S. Ono, Nature **430**, 445 (2004).
- [18] I. F. W. Kuo and C. J. Mundy, Science **303**, 658 (2004).
- [19] C. C. Fu, J. Dalla Torre, F. Willaime, J. L. Bocquet and A. Barbu, Nature Materials **4**, 68 (2005).
- [20] L. Hedin, Physical Review **139**, 796 (1965).
- [21] N. Marzari and D. Vanderbilt, Physical Review B **56**, 12847 (1997).
- [22] *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations - « Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions »* page 385. World Scientific, Singapore, 1998.

- [23] G. Mills and H. Jónsson, *Physical Review Letters* **72**, 1124 (1994).
- [24] G. Mills, H. Jónsson and G. K. Schenter, *Surface Science* **324**, 305 (1995).
- [25] M. R. Sørensen, M. Brandbyge and K. W. Jacobsen, *Physical Review B* **57**, 3283 (1998).
- [26] M. R. Sørensen, Y. Mishin and A. F. Voter, *Physical Review B* **62**, 3658 (2000).
- [27] G. Henkelman and H. Jónsson, *Journal of Chemical Physics* **113**, 9978-9985 (2000).
- [28] G. Henkelman, B. P. Uberuaga and H. Jónsson, *Journal of Chemical Physics* **113**, 9901-9904 (2000).
- [29] H. Balamane, T. Halicioglu and W. A. Tiller, *Physical Review B* **46**, 2250-2280 (1992).
- [30] J. Tersoff, *Physical Review B* **38**, 9902-9906 (1988).
- [31] M. Z. Bazant and E. Kaxiras, *Physical Review Letters* **77**, 4370 (1996).
- [32] M. Z. Bazant, E. Kaxiras and J. F. Justo, *Physical Review B* **56**, 8542 (1997).
- [33] J. F. Justo, M. Z. Bazant, E. Kaxiras, V. V. Bulatov and S. Yip, *Physical Review B* **58**, 2539 (1998).
- [34] *Études de surfaces et d'interfaces dans le cadre de la physique statistique*. Thèse soutenue par Erwan Adam, 1999.
- [35] F. Montalenti and A. F. Voter, *Journal of Chemical Physics* **116**, 4819-4828 (2002).
- [36] E. Adam, L. Billard and F. Lançon, *Physical Review E* **59**, 1212 (1999).
- [37] A. B. Bortz, M. H. Kalos and J. L. Lebowitz, *Journal of Computational Physics* **17**, 10-18 (1975).
- [38] *Une modélisation de la structure des verres métalliques : analyse microscopique, confrontation avec l'expérience*. Thèse soutenue par Frédéric Lançon, 1984.
- [39] F. Lançon, L. Billard, W. Chambron and A. Chamberod, *Journal of Physics F* **15**, 1485 (1985).
- [40] A. La Magna and S. Coffa, *Computational Materials Science* **17**, 21-33 (2000).
- [41] G. D. Watkins and J. W. Corbet, *Physical Review* **138**, A543 (1965).
- [42] V.C. Venezia, D.J. Eaglesham, T.E. Haynes, A. Agarwal, D.C. Jacobson, H.J.L. Gossman and F.H. Baumann, *Applied Physics Letters* **73**, 2980-2982 (1998).
- [43] A. P. Knights and P. G. Coleman, *Defects and Diffusion in Semiconductors Defect and Diffusion Forum* **183**, 41 (2000).
- [44] *Point Defects in Semiconductors I*. Springer, Berlin, 1981.
- [45] J. A. Van Vechten, *Physical Review B* **33**, 2674 (1986).
- [46] S. Dannefaer, P. Mascher and D. Kerr, *Physical Review Letters* **20**, 2195 (1986).
- [47] *International Tables for X-Ray Crystallography* vol. 1 page 44. The Kynoch Press, Birmingham, England, 1965.
- [48] F. El-Mellouhi, N. Mousseau and P. Ordejón, *Physical Review B* **70**, 205202 (2004).
- [49] A. Antonelli, S. Ismail-Beigi, E. Kaxiras and K. C. Pandey, *Physical Review B* **53**, 1310 (1996).
- [50] Y. Kumeda, D. J. Wales, L. J. Munro and E. B. Stechel, *Chemical Physics Letters* **341**, 185-194 (2001).

- [51] M. J. Puska, S. Pöykkö, M. Pesola and R. M. Nieminen, *Physical Review B* **58**, 1318-1325 (1998).
- [52] M. J. Puska, *Computational Materials Science* **17**, 365-373 (2000).
- [53] H. Seong and L. J. Lewis, *Physical Review B* **53**, 9791-9796 (1996).
- [54] A. Fazzio, A. Janotti, A. J. R. Da Silva and R. Mota, *Physical Review B* **61**, 2401-2404 (2000).
- [55] *Atomic Defects in Metals* vol. 25. H. Ullmaier, Springer-Verlag City, 1991.
- [56] M. Diebel and S. T. Dunham, 2003 IEEE International Conference on Simulation of Semiconductor Processes and Devices **03**, 147 (2003).
- [57] M. I. J. Probert and M. C. Payne, *Physical Review B* **67**, 75204 (2003).
- [58] A. Zywietz, J. Furthmüller and F. Bechstedt, *Physica Status Solidi B* **210**, 13 (1998).
- [59] A. Mesli and A. Nylandsted Larsen, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* **211**, 80-90 (2003).
- [60] V.C. Venezia, L. Pelaz, H.J.L. Gossmann, T.E. Haynes and C.S. Rafferty, *Applied Physics Letters* **79**, 1273-1275 (2001).
- [61] T.E.M. Staab, A. Sieck, M. Haugk, M. J. Puska, T. Frauenheim and H. S. Leipner, *Physical Review B* **65**, 115210 (2002).
- [62] T. Akiyama, A. Oshiyama and O. Sugino, *Journal of the Physical Society of Japan* **67**, 4110-4116 (1998).
- [63] A. Bongiorno, L. Colombo and T. D. De La Rubia, *Europhysics Letters* **43**, 695-700 (1998).
- [64] S. Chakravarthi and S. T. Dunham, *Journal of Applied Physics* **89**, 4758-4765 (2001).
- [65] S. K. Estreicher, J. L. Hastings and P. A. Fedders, *Applied Physics Letters* **70**, 432-434 (1997).
- [66] G. D. Watkins, *Materials Science in Semiconductor Processing* **3**, 227-235 (2000).
- [67] N. Arai, S. Takeda and M. Kohyama, *Physical Review Letters* **72**, 4265-4268 (1997).
- [68] C. Z. Wang, C. T. Chan and K. M. Ho, *Physical Review Letters* **66**, 189 (1991).
- [69] E. G. Song, E. Kim, Y. H. Lee and Y. G. Hwang, *Physical Review B* **48**, 1486 (1993).
- [70] T. J. Lenosky, J. D. Kress, I. Kwon, A. F. Voter, B. Edwards, D. F. Richards, S. Yang and J. B. Adams, *Physical Review B* **55**, 1528 (1997).
- [71] L. J. Munro and D. J. Wales, *Physical Review B* **59**, 3969-3980 (1999).
- [72] I. P. Batra, F. F. Abraham and S. Ciraci, *Physical Review B* **35**, 9552 (1987).
- [73] P. J. Ungar, T. Halicioglu and W. A. Tiller, *Physical Review B* **50**, 7344 (1994).
- [74] D. Maroudas and R. A. Brown, *Physical Review B* **47**, 15562 (1993).
- [75] K. Nishihira and T. Motooka, *Physical Review B* **66**, 233310 (2002).
- [76] L. A. Marqués, L. Pelaz, P. Castrillo and J. Barbolla, *Physical Review B* **71**, 85204 (2005).
- [77] R. J. Needs, *Journal of Physics : Condensed Matter* **11**, 10437-10450 (1999).
- [78] O. K. Al-Mushadani and R. J. Needs, *Physical Review B* **68**, 235205 (2003).
- [79] L. Wang, P. Clancy and C. S. Murthy, *Physical Review B* **70**, 165206 (2004).

- [80] M. D. Moreira, R. H. Miwa and P. Venezuela, *Physical Review B* **70**, 115215 (2004).
- [81] A. J. R. Da Silva, A. Janotti, A. Fazzio, R. Baierle and R. Mota, *Physical Review B* **62**, 9903-9906 (2000).
- [82] A. J. R. Da Silva, R. Baierle, R. Mota and A. Fazzio, *Physica B* **302-303**, 364-368 (2001).
- [83] M. Tang, L. Colombo, J. Zhu and T. D. De La Rubia, *Physical Review B* **55**, 14279-14289 (1997).
- [84] F. Cargnoni, C. Gatti and L. Colombo, *Physical Review B* **57**, 170 (1998).
- [85] Luis A. Marqués, L. Pelaz, M. Aboy, J. Vicente and Juan Barbolla, *Computational Materials Science* **27**, 6-9 (2003).
- [86] L. A. Marqués, L. Pelaz, J. Hernández, J. Barbolla and G. H. Gilmer, *Physical Review B* **64**, 45214 (2001).
- [87] D. M. Stock, B. Weber and K. Gärtner, *Physical Review B* **61**, 8150 (2000).
- [88] K. C. Pandey, *Physical Review Letters* **57**, 2287 (1986).
- [89] M. L. Lee, E. A. Fitzgerald, M. T. Bulsara, M. T. Currie and A. Lochtefeld, *Journal of Applied Physics* **97**, 11101 (2005).
- [90] A. Ural, P. B. Griffin and J. D. Plummer, *Applied Physics Letters* **73**, 1706 (1998).
- [91] A. Ural, P. B. Griffin and J. D. Plummer, *Physical Review Letters* **83**, 3454 (1999).
- [92] A. Jääskeläinen, L. Colombo and R. Nieminen, *Physical Review B* **64**, 233203 (2001).
- [93] H. Bracht, E. E. Haller and R. Clark-Phelps, *Physical Review Letters* **81**, 393-396 (1998).
- [94] M. Werner, H. Mehrer and H. D. Hochheimer, *Physical Review B* **32**, 3930 (1985).
- [95] H. Haesslein, R. Sielemann and C. Zistl, *Physical Review Letters* **80**, 2626 (1998).
- [96] A. Strohm, T. Voss, W. Frank, P. Laitinen and J. Raisanen, *Zeitschrift Für Metallkunde* **93**, 737 (2002).
- [97] G. L. McVay and A. R. DuCharme, *Physical Review B* **9**, 627 (1974).
- [98] P. Laitinen, I. Riihimäki and J. Räisänen, *Physical Review B* **68**, 155209 (2003).
- [99] P. Laitinen, A. Strohm, J. Huikari, A. Nieminen, T. Voss, C. Grodon, I. Riihimäki, M. Kummer, J. Äystö, P. Dendooven, J. Räisen and W. Frank, *Physical Review Letters* **89**, 85902 (2002).
- [100] N.R. Zangenberg, J.L. Hansen, J. Fage-Pederson and A. Nylandsted Larsen, *Physical Review Letters* **87**, 125901 (2001).
- [101] A. Strohm, T. Voss, W. Frank, J. Räisänen and M. Dietrich, *Physica B* **308-310**, 542-545 (2001).
- [102] P. Fahey, S. S. Iyer and G. J. Scilia, *Applied Physics Letters* **54**, 843 (1989).
- [103] H. Widmer and G. R. Gunther-Mohr, *Helv. Phys. Acta* **34**, 635 (1961).
- [104] P. Ramanarayanan, K. Cho and B.M. Clemens, *Journal of Applied Physics* **94**, 174-185 (2003).
- [105] G. S. Hwang and W. A. Goddard, *Physical Review B* **65**, 233205 (2002).
- [106] U. Gösele and H. Strunk, *Applied Physics* **20**, 265 (1979).
- [107] U. Gösele, W. Franck and A. Seeger, *Applied Physics* **23**, 361 (1980).
- [108] M. Nastar, V. V. Bulatov and S. Yip, *Physical Review B* **53**, 13521 (1996).

- [109] B. J. Masters and J. M. Fairfield, *Applied Physics Letters* **8**, 280 (1966).
- [110] W. K. Leung, R. J. Needs, G. Rajagopal, S. Itoh and S. Ihara, *Physical Review Letters* **83**, 2351-2354 (1999).
- [111] V. Ranki and K. Saarinen, *Physical Review Letters* **93**, 255502 (2004).
- [112] H. Bracht, J. Fage Pedersen, N. Zangenberg, A. Nylandsted Larsen, E. E. Haller, G. Lulli and M. Posselt, *Physical Review Letters* **91**, 245502 (2003).